This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907057 5

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1864.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1864.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

93

DREI UND NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1864.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des drei und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

I. Vegetationsversuche unter Abschluss des Lichts . . 1

II. Ueber das Athmen der Früchte 5

III. Ueber die Zersetzung des Kohlensäuregases durch verschieden gefärbte Blätter 8

IV. Neue Thatsachen betreffend die Umwandlung des Zuckers bei der Gährung 9

V. Ueber die Essigsäure als Product der weinigen Gährung 12

VI. Ueber Essiggährung und alkoholische Verbrennung . 14

VII. Ueber den Gehalt an Weinsäure im Wein und der Traube 15

VIII. Ueber die der Monobrommaleïnsäure isomeren Säuren . 16

IX. Verhalten der Glykol-, Milch-, Aepfel- und Weinsäure gegen Bromwasserstoff 19

X. Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs. *Von C. F. Schönbein.*

Seite.

I. Nach welchem Verhältniss verbindet sich bei der langsamen Oxydation, welche unter der Mitwirkung des Wassers stattfindet, der Sauerstoff mit der oxydirbaren Materie im Wasser 24
II. Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Thallium 35
III. Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Blei . 45
IV. Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Nickel 53
V. Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Kobalt 57
VI. Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Wismuth 59
VII. Ueber einige neue höchst empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd . . . 60

XI. Notizen.

1. Aluminium-Fabrication 61
2. Die Legirungen des Silbers mit Zink . . . 62
3. Quantitative Bestimmung des Kobalts . . . 64

Zweites Heft.

XII. Die Glycolsäure Von Dr. Siegfried Friedländer 65
XIII. Ueber Tartramid und Tartraminsäure 75
XIV. Ueber die Azelsäure 76
XV. Verbindungen des Valeraldehyds 77
XVI. Ueber Acetanilid, Von C. Greville Williams . . 80
XVII. Eine neue Base aus dem Acroleïnammoniak . . . 83
XVIII. Leichte Darstellungsmethode für Zinkäthyl. Synthese des Propylens 85
XIX. Die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren . . 87
XX. Reductionsproducte der Oxalsäure 89
XXI. Ueber die Constitution des Caffeïn und Theobromin. Von Dr. Friedrich Rochleder 90
XII. Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure in hoher Temperatur zu Wasser 97
XIII. Ueber die Verbrennung von Eisen in comprimirtem Sauerstoff 101

Seite

XXIV. Allgemeine Theorie über die Aeusserungen der Verwandtschaftskraft 103

XXV. Ueber Mordenit, ein neues Mineral aus dem Trapp von Neu-Schottland 104

XXVI. Ueber die Scheidung der Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe, sowie über die Zusammensetzung des Monazits. Von R. Hermann 106

XXVII. Notizen.

1. Ein Reductionsproduct der Nitranisylsäure . . 114
2. Ueber die Aldehydnatur des Camphers . . . 115
3. Ein dem Benzil isomerer Körper 116
4. Einige interessante Krystallisationen. Von Franz Stolba in Prag 117
   1) Ungewöhnlich grosse Krystalle von chlorsaurem Kali . . . . . —
   2. Prachtvolle Alaun-Hexaëder . . . . . —
   3. Krystallisirtes Glas 118
5. Ueber Morin, Maclurin und Quercetin . . . 121
6. Ueber einige Bromüre und über einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n-2} aus der Hexylreihe 125
7. Ueber die Oxydationsproducte des Butylalkohols . 126
8. Ueber die Bildung des Kohlenoxydes bei Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali . 128

Drittes Heft.

XXVIII. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der wichtigsten vulkanischen Gesteine von Madeira und Porto-Santo. Von Dr. H. Cochius . . 129

XXIX. Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens bei hoher Temperatur 151

XXX. Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens von Gasen in hoher Temperatur 153

XXXI. *Ueber das Verhalten* von Quecksilbersulfid zu Schwefelammonium. Von Dr. Claus 157

Seite

XXXII. Ueber den Einfluss des Sauerstoffs auf den Wein . 160

XXXIII. Ueber die Weingährung 168

XXXIV. Ueber die Krankheiten des Weins 171

XXXV. Ueber die Menge der in dem Branntwein und Weinessig enthaltenen Aether 175

XXXVI. Ueber die ammoniakalische Gährung des Urins . 176

XXXVII. Ueber eine neue fette Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$. 179

XXXVIII. Notizen.

1. Ueber die Isomerie der Glykole. Von A. Würtz 181
2. Ueber das Octylglykol 184
3. Neues Verfahren zur Darstellung des Allylen . 186
4. Ueber die Substitution des Wasserstoffs im Aether durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl. Von Ad. Lieben 188
5. Ueber die Dichloressigsäure 190
6. Ueber das Bouquet der Weine 192

Viertes Heft.

XXXIX. Ueber die Mesoxalsäure. Von Th. Deichsel . 193

XL. Beiträge zur Kenntniss der Kohlentheerfarbstoffe. Von A. W. Hofmann 208

XLI. Ueber die Synthese der Acconitsäure aus der Essigsäure. Von Dr. Ad. Baeyer 223

XLII. Ueber die Oelsäure. Von Burg 227

XLIII. Ueber die Bromangelicasäure. Von Jaffé . . 228

XLIV. Ueber Schwefelquecksilber und einige schwefelbasische Quecksilbersalze. Von Prof. Barfoed in Copenhagen 230

XLV. *Ueber die* Verbindung der chlorsalpetrigen Säure *mit Schwefelsäure.* Von R. Weber 249

Seite.

XLVI. Notizen.

1. Wirkung des Chlors auf Methyl 253
2. Ueber den Erythrit der Flechtenbestandtheile. Von V. de Luynes 254
3. Ueber die generatio spontanea 256

Fünftes Heft.

XLVII. Ueber die Zusammensetzung des Staurolith Von Prof. Kenngott in Zürich 257

XLVIII. Quantitative Bestimmung der absoluten und relativen Menge der Alkalien im festen und in verschiedenen Stadien der Verwitterung begriffenen Basalte. Von Dr. Carl Bischof 267

XLIX. Ueber ein vereinfachtes Verfahren, das Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus den Lithionglimmern zu gewinnen. Von Prof. A. Schrötter . . . 275

L. *Extractum carnis.* Von J. v. Liebig 293

LI. Ueber einige Platinbasen. Von J. G. Gentele . . 298

LII. Ueber das Aldehyd der Ameisensäure. Von J. G. Gentele 301

LIII. Ueber chemische Formeln. Von J. G. Gentele . 307

LIV. Notizen.

1. Ueber eine Vorrichtung für das destillirte Wasser in chemischen Laboratorien. Von Prof. C. Barfoed in Copenhagen 312
2. Ueber einige Aether der zweiatomigen Alkohole 315
3. Ueber die Schwefelverbindungen des Urans. Von A. Remelé 316
4. Wirkung des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs auf Schiessbaumwolle 318

Sechstes Heft.

		Seite.
LV.	Ueber die Doppelsalze von Calciumoxalat und Chlorcalcium. Von J. Fritzsche	321
LVI.	Ueber die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk. Von J. Fritzsche	335
LVII.	Ueber die künstliche Bildung von Gay-Lussit. Von J. Fritzsche	339
LVIII.	Chemisch-technische Mittheilungen. Von Prof. Bolley	
	1) Zur Genesis der Seide	347
	2) Ueber den rothen Farbstoff des Sapanholzes .	351
	3) Ueber die gelben Flechtenfarbstoffe aus Parmelia parietina, Cetraria vulpina (Norwegen) oder Evernia vulpina (Alpen)	354
	4) Der Farbstoff des Orlean	359
	5) Die Soga ‚Zoga- oder Coua-Rinde als Färbematerial	361
LIX.	Chrysopikrin, identisch mit Vulpinsäure. Von W. Stein	366
LX.	Ueber ein neues Chromogen aus dem Pflanzenreich. Von Dr. J. Piccard	369
LXI.	Ueber die Zusammensetzung des Coniins. Von J. G. Gentele	374
LXII.	Ueber das Piperidin. Von J. G. Gentele . . .	376
LXIII.	Ueber Aepfelsäure. Von J. G. Gentele . . .	378
LXIV.	Notizen.	
	1. Ueber einige Reactionen des Monochloräthers .	380
	2. Phosphorescenz der Cucuyos	381
	3. Ausziehung des gelben Alizarins aus dem käuflichen grünen Alizarin	382
	4. Neue Methode, organische Stoffe zu zerstören und dabei die Mineralbestandtheile zu gewinnen .	383
	5. Wirkung des Ammoniaks auf die Stärke . .	384

Siebentes und achtes Heft.

Seite.

V. Ueber den Ursprung des Tschornosjom. Von F. J. Ruprecht 385

VI. Notiz über eine sogenannte Beleuchtungsnaphta. Von J. Tuttschew aus Kiew 394

VII. Ueber die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth. Von Georg Leuchs in Nürnberg . 399

VIII. Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd. Von A. Borodin 413

IX. Ueber die Salze der β-Nitrobenzoësäure und die Einwirkung des Zinks auf eine ammoniakalische Lösung derselben. Vom Stud. med. Sokoloff . . . 425

X. Ueber die Verbindungen des Selens mit Phosphor. Von Dr. Ottm. Hahn in Harzburg, Mathildenhütte . 430

XI. Ueber die Salze des Teträthylammoniumoxyd mit oxydirenden Säuren und ihre Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation. Von Dr. A. Classen 446

XII. Ueber die nächste Ursache der alkalischen Gährung des menschlichen Harns. Von C. F. Schönbein 463

XIII. Notizen.

1. Ueber die photographische Darstellung von Injections-, Imbibitions- und Blutkörperchen-Präparaten in ihren natürlichen Farben . . . 469
2. Verhalten der Verbindungen des Kupfers mit Chlor, Jod, Brom und Fluor im Lichte . . . 472
3. Basisch arsenigsaures Bleioxyd 476
4. Ueber die fractionirten Destillationen . . . —
5. Ueber Narceïn 478
6. Ueber Naphthylaminfarbstoffe 479
7. Vorkommen von Inosit . . . . . —

Druckfehler 480

Register über die drei Bände des Jahrgangs 1864 . 481

I.

Vegetationsversuche unter Abschluss des Lichts.

Die Resultate von Boussingault's neuesten Versuchen (Compt. rend. t. LVIII, 881. 917) stimmen mit den zum Theil schon früher bekannten desselben und anderer Forscher überein und lassen sich in folgenden Sätzen wesentlich ausdrücken:

Wenn der Keimungsvorgang eines Kornes in feuchter Erde vom Anfang an verfolgt wird, so findet man während der Entwickelung der Radicula und Gemmula bis zum Sichtbarwerden der ersten rudimentären Blätter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure unter Verlust von Kohlenstoff. Haben sich die Blätter an der Luft und im Licht entfaltet, ist bekanntlich der Process der umgekehrte.

Natürlich muss im ersten Keimzustand die Pflanze an Gewicht verlieren, da von ihrem Kohlenstoffgehalt ein Theil verbrannt wird, während sie im zweiten Stadium an Gewicht zunimmt, da die Blätter Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Luft assimiliren.

Wenn aber in diesem zweiten Stadio das Licht abgeschlossen wird, dann verliert die Pflanze wie im embryonalen Zustand fortdauernd Kohlenstoff.

Ueberwiegt die Assimilationskraft, so haucht die Pflanze Sauerstoff aus, obwohl nicht allein Kohlenstoff aufgenommen wird; überwiegt dagegen die zerstörende Kraft, so entwickelt sie Kohlensäure, obwohl nicht blos Kohlenstoff verbrannt wird. An einem schwach beleuchteten Ort kann ein Gleichgewichtszustand eintreten, in welchem weder das Eine noch

das Andere Statt findet. *In völliger Dunkelheit wirkt nur die zerstörende Kraft und die Pflanze, indem sie wächst, entwickelt so lange Kohlensäure und lebt also nur so lange, als der in dem Saamen enthaltene Kohlenstoff u. s. w. anhält.* Diess erhärten die neuen Versuche des Verf. aufs schlagendste. Die Saamen und Pflanzen wurden bei den Bestimmungen bei 110° getrocknet, das bedeutet der Ausdruck „trocken".

1) Zehn Erbsen, trocken 2,237 Grm. an Gewicht, keimten in dunklem Zimmer vom 5. Mai an und wuchsen schnell geil auf; sie waren blassgelb, legten sich um, als sie 15 Centim. hoch waren, wuchsen aber fort bis zum 1. Juli, wo eine derselben zu welken begann. Ihre Stengel hatten 1 Meter Länge erreicht.

		C	H	O	N	Mineralbestdth.
Die Saamen (trocken)	2,237 enthielt.	1,040	0,137	0,897	0,094	0,069
Die Pflanzen „	1,076 „	0,473	0,065	0,397	0,072	0,069
Verlust	1,116	0,567	0,072	0,500	0,022	0,00

Der Verlust war also 52,9 p.C. und betraf Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; der Stickstoff war sicherlich durch eine andere chemische Zersetzung als Ammoniak entfernt, denn nie zeigte sich später wieder Verlust an Stickstoff.

2) Sechsundvierzig Weizenkörner wuchsen vom 5. Mai bis 25. Juni Abends. Stengel und Blätter gelblich weiss, 2—3 Decimeter lang

		C	H	O	N	Mineralbestdth.
Saamen (trocken)	1,665 enthaltend	0,758	0,095	0,718	0,057	0,038
Pflanzen „	0,713 „	0,293	0,043	0,282	0,057	0,038
Verlust	0,952	0,265	0,052	0,436	—	—

Totalverlust 42 p.C., ausgemacht durch Kohlenstoff und Wasser.

3) Ein Maiskorn vegetirte vom 2. bis 22. Juni bis 20 Centim. Länge, die Pflanze war blassgelb und wog feucht 2,26 Grm.

		C	H	O	N	Mineralbestdth.
Das Korn (trocken)	0,5292 cnth.	0,2354	0,0336	0,2420	0,0086	0,0096
Die Pflanze „	0,2900 „	0,1448	0,0195	0,1160	0,0087	0,0100
Verlust	0,2392	0,0906	0,0141	0,1260	—	—

Der Totalverlust 45 p.C. wird nahezu druch Kohlenstoff und Wasser ausgemacht, letzere beide aber nicht ganz genau mehr in dem Verhältniss wie sie Wasser bilden.

4) Am 26. Juni wurden gleichzeitig zwei Bohnen, A und B in calcinirten Bimstein eingepflanzt und mit destillirtem Wasser befeuchtet. A vegetirte im dunklen Zimmer bei 25—30°, B am Licht. Am 22. Juli war der Stengel von A 44 Centim. lang, im Durchmesser an der Basis 5 Millim., die Cotyledonen weiss und gerunzelt, die sehr entwickelten und behaarten Wurzeln 8—9 Centim. lang. An demselben Tage war B 22 Centim. lang, hatte 8 schöngrüne Blätter und 5 verwelkte Cotyledonen.

			C	H	O	N	Mineralbestdth.
A	Gew. des Saamens (trocken)	0,926 enth.	0,4082	0,0563	0,3747	0,0413	0,0455
	Gewicht der Pflanze (trocken)	0,566 „	0,2484	0,0331	0,1981	0,0408	0,0456
	Verlust	0,360	0,1598	0,0232	0,1766	0,0005	—
B	Gew. des Saamens (trocken)	0,922 enth.	0,4064	0,0560	0,3730	0,0411	0,0455
	Gewicht der Pflanze (trocken)	1,293 „	0,5990	0,0760	0,5321	0,0404	0,0455
	Zunahme	0,371	0,1926	0,02	0,1591	—0,0007	—

Die Zunahme in B an Sauerstoff und Wasserstoff hat eben so wie die Abnahme desselben in A in dem Verhältniss stattgefunden, wie beide Elemente Wasser bilden.

Da während der Keimung das Stärkemehl in Dextrin und Traubenzucker übergeht, so findet man natürlich diese Substanzen in den im Dunkeln gewachsenen Pflanzen; mehrmals hat der Verf. neben Traubenzucker auch Rohrzucker gefunden.

Unter den zusammengesetzten Verbindungen, welche Bestandtheile der Pflanzen ausmachen, hat der Verf. so viele quantitativ bestimmt, als die Methoden ermöglichen und sie mit denselben im Saamen vorhandenen verglichen.

Am 5. Juli wurden 22 Maiskörner in Bimstein gepflanzt und mit reinem Wasser begossen, im Dunkeln bis zum 25. Juli wachsen gelassen

		Stärke u. Dextrin.	Zucker.	Oel.	Cellulose.	Stickstoffhaltige Materien.	Mineralbestandth.	Unbestimmte Substanzen.
Körner (trocken)	8,636 enth.	6,386	—	0,463	0,516	0,880	6,156	0,235
Pflanzen „	4,529 „	0,777	0,953	0,150	1,316	0,880	0,156	0,397
	—4,107	—5,609	+0,953	—0,313	+0,800	—	—	+0,162

Ein einzelnes Maiskorn, einen Monat im Dunkeln vegetirt, gab diess Resultat

			Stärke u. Dextrin.	Zucker.	Oel.	Cellulose.	Stickstoffhaltige Materien.	Mineralbestandth.	Unbestimmte Substanzen.
Korn (trocken)	0,489	enth.	0,362	—	0,026	0,029	0,050	0,009	0,013
Pflanze „	0,300	„	—	0,129	0,005	0,090	0,050	0,009	0,017
	−0,189		−0,362	+0,129	−0,021	+0,061	—	—	+0,004

Diese Zahlen bieten das bemerkenswerthe Ergebniss dar, dass bei der im Dunkeln wachsenden Pflanze die Cellulose zunimmt, also wahrscheinlicher Weise Stärkemehl in Cellulose verwandelt wird. Die Ermittelung der letzteren geschah in allen zusammengehörigen Fällen auf dieselbe Weise, sowohl roh (*brut*) als durch Fällung aus ammoniakalischer Kupferoxydlösung. In der That ist das Zellgewebe dieser farblosen Pflanzen dicht, widerstandsfähig und mit Feuchtigkeit durchdrängt, so lange es aus dem Saamen Nahrung schöpfen kann.

Die Saamen, welche die Elemente für das Wachsthum der jungen Pflanze enthalten, sind nahezu eben so wie die Eier der Thiere zusammengesetzt aus Eiweiss, Fetten, Stärkemehl, Dextrin oder Zucker (im Thierei), Schwefel, Phosphor (in organischer Verbindung), Kalkphosphat und Wasser. Cellulose ist der einzige Bestandtheil den man bisher im Thierei nicht gefunden (vielleicht auch nicht gesucht) hat.

Eine gewisse Temperatur und Sauerstoff bedürfen beide, Pflanzensaamen und Ei, zur Keimung, aber der erstere ausserdem noch Wasser, während das Ei davon mehr hat, als es bedarf. Beide erfahren im Beginn der Keimung Gewichtsverminderung unter Entwickelung von Kohlensäure. Dabei entbindet sich im Saamen der Pflanze Wärme und dasselbe vermuthet der Verf. auch für den Vorgang im Ei, denn auch hier hat Oxydation Statt.

In dem spätern Stadium aber tritt der wesentliche Unterschied zwischen Pflanze und Thier auf, der in der Art der Ernährung liegt und nur die im Dunkeln vegetirenden Pflanzen ähneln dem Thier, insofern sie fortwährend Kohlensäure aushauchen und eine der Respiration analoge Ver

brennung bewerkstelligen. Mit dem in der Respiration zu Harnstoff verbranntem Theil parallelisirt der Verf. das Asparagin, welches namentlich in den ohne Licht wachsenden Pflanzen sich reichlich anhäuft und in den am Licht entwickelten kaum oder gar nicht mehr getroffen wird, während die Saamen ebenfalls keine Spur davon enthalten.

In 201 Grm. Bohnen, die nur mit reinem Wasser begossen wurden, hatten sich bei Abschluss des Lichts vom 5. bis 25. Juli 5,40 Grm. krystallisirtes Asparagin entwickelt.

II.

Ueber das Athmen der Früchte.

Bekanntlich erhält sich in den Früchten aller Pflanzen, die ein mehr oder weniger fleischiges Pericarpium haben dieses letztere nach der Reife noch eine Zeitlang, ehe es der freiwilligen Zerstörung, welche den Saamen in Freiheit setzt, anheim fällt. Dabei geht eine Reihe chemischer Processe vor sich, welche zu studiren sich A. Cahours zur Aufgabe gemacht hat. Die Resultate der hierauf bezüglichen Untersuchungen sind die nachstehenden. (Compt. rend. t. LVIII 495. 653).

Die Früchte, welche der Verf. in seinen Experimenten benutzte, waren Orangen, Citronen, Granaten, verschiedene Sorten Birnen und Aepfel. Es war zu untersuchen: Die Menge und Zusammensetzung der Gase, die im Pericarpium gelöst sind, die Wirkung der Frucht, sowie ihrer Hülle und ihres fleischigen Theils, auf Sauerstoff oder dessen Gemenge mit Stickstoff.

Wenn völlig reife Aepfel, Orangen oder Citronen in Glocken, die mit reinem Sauerstoff oder dessen Gemenge mit wenig Stickstoff oder mit atmosphärischer Luft gefüllt sind, verweilen, so verzehren sie Sauerstoff und geben dafür ein nahezu *gleiches Volum* Kohlensäure aus, und zwar ist letztere *beträchtlicher im diffusen* Licht als im Dunkeln und

vermehrt sich stufenweis bis zu einer gewissen Zeit, von wo an sie ansehnlich zunimmt. Dabei macht sich eine gewisse Veränderung der Hülle der Frucht bemerklich.

Es übt also in dem Zeitraun zwischen der völligen Reife und dem ihrer Zersetzung die Frucht eine Einwirkung auf das sie umgebende Medium aus und sobald die Zersetzung beginnt, nimmt die Menge der gebildeten Kohlensäure sehr schnell zu.

Um die Menge und Zusammensetzung der in einer Frucht gelösten Gase und ihre Verbindung während der Respiration zu ermitteln, stellte der Verf. zunächst fest, dass die aus den unmittelbar unter Quecksilber ausgedrückten Früchten aufgefangenen Säfte beim Auskochen dieselbe Menge Gas und von derselben Zusammensetzung lieferten, als wenn man die Früchte unter der Presse ihres Saftes beraubte, und diesen alsdann auskochte. Der Verf. hat daher stets diess letztere einfachere Verfahren in Anwendung gebracht. Die Art der Messung und Transportation beschreibt der Verf. im Original genauer, die Bestimmung der gekohlten oxydablen Gase und des Wasserstoffs geschah in einer krummen Röhre mittelst Kupferoxyds.

Es lieferten die reifen Orangen einen Saft, der 8 p.C. seines Volums an Gas ausgab und dieses bestand zu $\frac{4}{5}$ aus Kohlensäure, zu $\frac{1}{5}$ aus Stickstoff.

Die reifen Citronen gaben 6 p.C. Gas und dieses bestand aus $\frac{7}{10}$ Ċ und $\frac{3}{10}$ N.

Die reifen Granaten gaben circa 5 p.C. Gas von nahe derselben Zusammensetzung wie in dem Citronensaft.

Die Birnen lieferten weniger Gas als die Granaten und von weit geringerem Kohlensäuregehalt.

Die Säfte der Aepfel (Reinetten, Calvillen u. a.) gaben kaum 3 p.C. Gas, welches im Mittel 40—45 p.C. Kohlensäure enthielt.

Mit den feinsten Reagentien vermochte der Verf. niemals die Anwesenheit von Sauerstoff zu entdecken, eben so wenig Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe.

Wie gesagt, absorbiren reife Früchte allmählich Sauerstoff und wenn man sie dieser Einwirkung entzieht, bevor

die äussere Haut angegriffen ist, während sie innerlich schon reif geworden sind und man untersucht dann den ausgepressten Saft, so giebt dieser eine weit reichere Quantität Gas und dessen Kohlensäuregehalt ist ebenfalls viel reicher. Analysirt man das Gas, in welchem die reif gewordenen Früchte verweilt hatten, so findet man dessen Volum bedeutend vergrössert, den Sauerstoff völlig verschwunden und den Kohlensäuregehalt weit über dem der normalen Luft. Es muss also hier eine Gährung stattgefunden haben, wenn nicht etwa der durch Diffusion eingedrungene Sauerstoff eine langsame Verbrennung und auf diese Weise die Bildung der Kohlensäure bewerkstelligte.

Da die reifen Früchte auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff weich werden und viel Kohlensäure entwickeln, so machte der Verf. directe Versuche, zu entscheiden, ob eine innere chemische Veränderung, eine Art Gährung, die Ursache davon sei. Er überliess sich eine Orange von 138 Grm. Gewicht 8 Tage lang in einem gemessenen Volum Stickstoff bei $+10$—18^0 und fand, dass der Stickstoff selbst gar keine Abnahme erlitten hatte, woraus sich ergibt, dass er nicht ins Innere der Frucht diffundirt war. Andererseits nahm er je sechs Orangen von nahezu gleichem Gewicht, presste die einen (A) sofort aus und untersuchte die Gase ihres Saftes, die andern (B) bewahrte er 12 Tage lang in Glocken mit reinem Stickstoff auf und untersuchte dann ebenfalls die Gase ihres Saftes. Das Resultat war:

	(A)	(B)	
Volum des Ballons	192 C.C.	192 C.C.	
Entwickeltes Gas	42,5 „	60,5 „	
Analysirtes Gas	14,4 „	16,8 „	14,6 C.C.
Nach Absorption durch Kali	1,3 „	0,7 „	0,6 „
Nach Absorption durch Pyrogallussäure	1,3 „	0,7 „	0,6 „
Temperatur	$+15^0$	$+16^0$	
Barometer	0,753 Mm.	0,752 Mm.	

Demnach ist das Weichwerden von einer Art Gährungsprocess begleitet, woher die reichliche Kohlensäure rührt. *Die Früchte jedoch, mit relativ* härterem Fleisch, wie die

Aepfel, oder die mit dickerer Haut, wie die Citronen, liefern für dieselbe Zeit und Temperatur weniger Kohlensäure als die Orange.

Die in dieser Periode des Weichwerdens (*blossissement*, Teigigwerden) in der Fäulniss sich entwickelnde Kohlensäure setzt Chatin auf Rechnung der Zersetzung der Gerbstoffe. Damit stimmt aber der Verf. nicht überein, weil der Process auch bei Abwesenheit von Sauerstoff vor sich gehe.

Dagegen bemerkt Frémy, in einer Nachschrift, dass die Beobachtungen des Verf. mit denen Chatin's nicht in Widerspruch stehen, insofern neben einer wirklichen Gährung auch die Oxydationsprocesse der Gerbstoffe parallel gehen können. Beweis dafür sei die Mispel. Dass wirkliche Gährung vorhanden sei, zeige die Bildung von Alkohol und zusammengesetzten Aetherarten, die das Arom ausmachen. [Bei diesem Einwurf aber hat Frémy die Wirkung des Sauerstoffs nicht ausgeschlossen und scheint überhaupt eine spätere Periode der Zersetzung im Sinn zu haben als Cahours. D. Red.)

III.

Ueber die Zersetzung des Kohlensäuregases durch verschieden gefärbte Blätter.

Die zuerst von Th. v. Saussure mitgetheilte (*recherche chim. sur la vegetat. p.* 56.) und von Corenwinder neuerlichst wiederholte Ansicht, dass die nicht grünen, sondern verschieden gefärbten Pflanzenblätter, wie z. B. die rothen der *Atriplex hortensis*, die Kohlensäure ebenfalls zerlegen und Sauerstoff aushauchen, hat S. Cloëz (Compt. rend. t. LVII, 834) in seinen neuen Versuchen nicht bestätigt gefunden.

Der Verf. machte Beobachtungen mit den Blättern verschiedener Arten *Amaranth*, deren einige Blätter mit grünen, *gelben oder rothen* Ansätzen haben, die man leicht loslösen *kann, andere sind* einförmig ein inniges Gemisch jener dreier

Farben (*Amar. caudat.*). Wenn man die letzteren in ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bringt, so liefern sie Sauerstoff, während die rothen und gelben der ersteren keine Spur geben.

12 Grm. von *Amaranth caudat.*, deren innerer Theil nach Chevreul's Farbenscala 4. Violettroth 11. Ton, der äussere Theil 5. Violettroth 10. Ton besassen, entwickelten aus 2 Litern Kohlensäurewasser in 12 Stunden am Licht 148 C.C. Gas davon enthielten 100 Th.

Sauerstoff	84,35
Kohlensäure	1,57
Stickstoff	14,08

12 Grm. grüner Blätter von *Amar. tricol.* entwickelten 245 C.C. Gas, davon enthielten 100 C.C.

Sauerstoff	85,64
Kohlensäure	1,24
Stickstoff	13,12

Demnach zersetzen die verschieden gefärbten Pflanzenblätter die Kohlensäure nur insoweit, als sie noch grüne Materie, wenn auch maskirt, in sich enthalten. Für die rothen Blätter der *Atriplex* hat sich der Verf. direct überzeugt, dass sie das Chlorophyll, verdeckt von einem violettrothen Farbstoff, enthalten, so dass das Ganze eine Purpurfarbe oder bräunliche Farbe wiedergiebt.

IV.

Neue Thatsachen betreffend die Umwandlung des Zuckers bei der Gährung.

Die Annahme Pasteur's, dass die Hefe aus weinsaurem Ammoniak in einer Zuckerlösung den Stickstoff zu ihrer Vermehrung sich aneigne (s. d. Journ. LXXVI, 369) hat Millon einer wiederholten experimentellen Prüfung unterworfen, *um zu erforschen*, ob der Ammoniakverlust wirklich *nicht anders denn als* Nahrungsstoff, der in die Hefe

übergegangen, zu betrachten sei (Compt. rend. t. LVII, 235). Zu diesem Zwek war es nothwendig, da das Plus des Stickstoffs in der Hefe selbst nachzuweisen viel zu schwierig und unsicher gewesen wäre, alles Ammoniak in dem entweichenden Kohlensäuregas und in der rückständigen Flüssigkeit aufzusuchen und mit dem als weinsaures Salz eingebrachten zu vergleichen. Denn wenn man mit Pasteur blos die Flüssigkeit nach vollendeter Gährung auf Ammoniak titrirt, so erhält man allerdings solche Verluste an diesem Alkali, wie Pasteur's Zahlen sie angeben.

Der Verf. bewerkstelligte also die Gährung in solchen Apparaten, dass das entweichende Kohlensäuregas durch mit Salzsäure gefüllte Kugeln hindurchgehen musste. Diese letzteren enthielten stets Ammoniak und zwar je nach dem langsamen oder schnellern Gang der Gährung, je nach der niederen oder höheren Temperatur 15—25 p.C. oder 80 p.C. von der Totalmenge des an Weinsäure gebundenen Alkalis. Es ist dieses eine derjenigen Massenwirkungen auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaftskraft, welche oft eintreten, wenn, wie man sich ausdrückt, die sonst gültigen Gesetze der Verwandtschaft umgekehrt werden. Die Kohlensäure entzieht der stärkeren Weinsäure das Ammoniak. [Bleibt denn in einer gährenden Flüssigkeit die Weinsäure vollständig unzerlegt? D. Red.]

Als nun aber der Verf. den übrigen Antheil des Ammoniaks in der rückständigen Gährungsflüssigkeit eben so scharf bestimmen wollte, stiess er auf unerwartete Schwierigkeiten. Indem er nämlich nach Pasteur's Vorgang Magnesia anwandte, erhielt er statt kaustischen, kohlensaures Ammoniak und so wurde die Tritirung nicht mehr so genau wie sonst.

Diesen Vorgang setzt der Verf. auf Rechnung einer bisher unbekannten ganz sonderbaren Umwandlung des Zuckers während der Gährung in Alkohol *ohne Entwickelung von Kohlensäure*, Dabei soll sich, wie es scheint, eine eigenthümliche Verbindung des Zuckers mit Kohlensäure bilden (analog der Zucker-Schwefel- oder Citronensäure) welche *dann jene Störung* bei der Ammoniaktitrirung veranlasst.

Der Verf. wird später Weiteres über diese eigenthümliche Verbindung mittheilen.

Diesen Versuchen Millon's setzt Duclaux (Compt. rend. t. LVIII, 1114) andere entgegen, welche auf dieselbe Weise angestellt, das entgegengesetzte Resultat: keine Entwickelung von Ammoniak, geliefert haben. Der Verf. setzte 40 Grm. Zuker mit 15 Grm. teigiger Hefe in heftige Gährung und fügte 1 Grm. weinsaures Ammoniak hinzu. In 4 Tagen war der Zucker zersetzt, und die Verdichtungsapparate enthielten keine Spur Ammoniak. Die Lösung mit Magnesia destillirt und das Destillat nach Pasteur mit Kali von Neuem destillirt gab ein Product, welches 0,0747 Grm. Ammoniak enthielt. Da nun in 1 Grm. weinsaurem Ammoniak 0,282 Grm. Ammoniak sich befinden, so sind 0,208 Grm. davon für die Hefebildung assimilirt. Diess zeigt eine besondere Neigung der Hefe, das Ammoniak zu ihrer Nahrung zu wählen, denn in dem obigen Fall hätte die Gährung auch ohne Zusatz von Ammoniaksalz vor sich gehen können.

Die Entwickelung des Ammoniaks in Millon's Versuchen meint der Verf., ohne diess gerade direct behaupten zu wollen, allenfalls auf einen Umschlag der weinigen Gährung schieben zu dürfen, indem Hefe und Ammoniaksalz durch besondere Fermente zerstört wurden und kohlensaures Ammoniak entwickelten. Dann müsste natürlich die Gährungsflüssigkeit alkalisch reagiren.

Darauf erwiedert Millon (Compt. rend. t. LIX, 144): sein Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks sei folgendes gewesen: das mit Ammoniak beladene Kohlensäuregas passirte 1 oder 2 Kugelröhren und dann eine Bimstein URöhre, alle mit Wasser, das $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure enthielt, versehen. Dieses Wasser wurde nach beendetem Versuch mit Ueberschuss von Kalk destillirt, das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid eingedampft. Dabei erhielt man stets Krystalle von Platinsalmiak.

Wenn Duclaux kein Ammoniak gefunden habe, so dürfe man sich nicht wundern, denn bei einer so stürmischen Kohlensäureentwickelung wie 15 Grm. Hefe in 40 Grm. Zucker veranlassen, werde das Ammoniak mit fortgerissen.

Die Annahme, dass 75 p.C. des Ammoniaks zur Hefebildung verwendet worden seien, halte er wissenschaftlich gar nicht für discussionsfähig; sie schmecke zu sehr nach voraus gemachter Theorie, von der er übrigens selbst eingenommen gewesen zu sein, offen bekenne. Seine mühseligen und sorgfältigen Versuche haben ihn aber davon zurückgebracht.

Chevreul (*ibid. p.* 145.) bemerkt zu allen diesen Mittheilungen, bei den Behauptungen über Anwesenheit von Ammoniak, welches in Säuren aufgefangen sei, dürfte es immerhin sehr zweckmässig sein, sich durch blinde Versuche zu überzeugen, ob nicht die angewandte Säure schon vor ihrer Anwendung Ammoniak angezogen hatte, was ja in Laboratorien oft genug geschieht.

V.

Ueber die Essigsäure als Product der weinigen Gährung.

Ueber diesen bisher von Pasteur behaupteten und andererseits bestrittenen Gegenstand (s. d. Journ. XCI, 91) theilt auch Maumené (Compt. rend. t. LVII, 398) seine Ansicht mit.

Er hält es mindestens für sehr zweifelhaft, ob die Essigsäure das Product der wirklichen normalen Weingährung sei. Denn dass in manchen Weinen wirklich Essigsäure vorkomme, sei unzweifelhaft, gehöre aber in ein anderes Gebiet chemischer Umsetzungen. Die Constatirung der Essigsäure im Wein erfordere besondere Aufmerksamkeit und Umsicht. Viele halten das saure flüchtige Destillationsproduct des Weins für Essig. Aber wenn man dieses Product, welches in der That stark sauer reagirt und eine ziemliche Quantität Natron zur Sättigung erfordert, mit Kali neutralisirt, eindampft und mit AsO_3 glüht, so beobachtet man keine Spur *Arsenmethyl*, wenigstens nicht, wenn man die mit der gröss-

ten Sorgfalt behandelten Champagnerweine zur Untersuchung verwendet.

Das stark sauer reagirende Destillat ist nichts anderes als eine Lösung von Kohlensäure in Alkohol, welche schon nach Malaguti's Mittheilungen diese Eigenschaft weit stärker besitzt als die wässerige Lösung. Schüttelt man absoluten Alkohol mit trockener Kohlensäure, so reagirt die Lösung gar nicht auf Lakmus, aber bei Zusatz von Wasser sogleich und zwar so stark wie verdünnte Schwefelsäure.

Der Verf. für seinen Theil betrachtet die Essigsäure nicht als ein Product normaler Weingährung.

Gerade das Gegentheil behauptet Béchamp (Compt. rend. t. LVII, 496) gestützt auf seine Versuche in einer durchaus normalen Gährung. Er destillirte 2 Liter frischen Most von *Ferret-bouret*, vermischt mit 1 Liter Wasser und filtrirte sehr vorsichtig, sättigte die 2 Liter Destillat mit Kali, dampfte auf 40 C.C. ein und destillirte diese mit Phosphorsäure. Dabei ging eine sehr saure Flüssigkeit über, die mit Kali titrirt wurde. Andererseits wurden 1150 C.C. desselben Mostes in fast vollen Gefässen, die ein unter Wasser tauchendes Ableitungsrohr hatten, 14 Tage gähren gelassen, wobei sich am Schluss mehr Kohlensäure entwickelte, und dann nach der Filtration destillirt. Als $\frac{19}{20}$ übergegangen, sättigte man mit Kali, concentrirte und destillirte wie vorher mit Phosphorsäure und titrirte das saure Destillat mit Kali. Von dem erhaltenen Titer wurde der des vorigen Versuchs abgezogen und auf Essigsäure berechnet 0,3 Grm. erhalten. Das Kalisalz von Neuem mit Phosphorsäure destillirt gab eine Säure, deren Natronsalz wie das Acetat krystallisirte und mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther lieferte. In früheren Versuchen hatte der Verf. bei ebenfalls normalen Gährungen mehr als 100 Grm. essigsaures Natron gewonnen und daraus die Säure sowie Chloracetyl dargestellt.

VI.

Ueber Essiggährung und alkoholische Verbrennung.

Das Vorkommen der Essigsäure unter den mannigfaltigsten Bedingungen, welches zu der Annahme ihrer Entstehung durch verschiedene Ursachen führt, hat Ch. Blondeau (Compt. rend. t. LVII, 953) veranlasst, einige dieser Ursachen aufzusuchen.

Wenn man Zuckerwasser mit einem Eiweissstoff, z. B. Käsestoff, vermischt, so entwickeln sich Mycodermen und der Zucker verwandelt sich in Essigsäure. So lange die Lösung sauer ist, wachsen die Mycodermen üppig fort, wird sie aber alkalisch durch Fäulniss des Caseïns, dann entstehen Infusorien und die Mycodermen verschwinden. Derselbe Process findet offenbar auch in den an Essigsäure reichen Kufen der Stärkefabriken statt, nur dass hier das Stärkemehl die Essigsäure liefert. Der Verf. nennt diess speciell Essiggährung.

Die Ansicht Pasteur's dass *Mycoderma aceti* den Sauerstoff der Luft an Weingeist überträgt und so zu Essig oxydirt, billigt der Verf. nur mit einer gewissen Einschränkung, wodurch dem *Mycoderma* als lebender Pflanze der Antheil an der Essigbildung entzogen wird. Wenn nämlich der Weingeist in Essig übergeht, so geschieht es erst dann, wenn das *Mycoderma* eine zusammenhängende Membran auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet hat und nun in Folge dieser physikalischen Form, nicht der physiologischen Wirkung, finde die Oxydation des Weingeistes statt.

Als Beleg dafür führt der Verf. Versuche an, in denen er Membranen aus mit Schwefelsäure behandeltem Papier, aus dünnen Holzlamellen u. a., mit Alkohol in Berührung brachte und den gewünschten Erfolg erzielte. Er vergleicht diese Oxydationswirkung mit jener durch Platinschwamm oder der Respiration der Pflanzen und Thiere.

VII.

Ueber den Gehalt an Weinsäure im Wein und der Traube.

Um die Veränderungen zu ermitteln, welche in Folge der Gährung der Traubensaft an seinem Gehalt von Weinsäure und Kali erleidet, haben Berthelot und de Fleurieu (Compt. rend. t. LVIII, 720) einige Versuche angestellt. Sie nahmen rothe Trauben von Girry (Octbr. 1863) und fanden a, im frischen, b, im Saft, der 14 Tage in Kufen gegohren.

	Alkohol.	Säure in Summa. (als Weinsäure berechnet)	Weinsäure. (gebunden u. frei)	Kali.
a,	—	10,0	7,0	2,8 Grm.
b,	9,2 C.C.	5,8	4,5	1,4 „

Nimmt man an, dass der Mindergehalt der Weinsäure im Wein der Ausscheidung von Weinstein in Folge des entstandenen Alkohols zuzuschreiben sei, so dürfte doch der Säuregehalt der Flüssigkeit nur um eine 1,25 Grm. Weinsäure aquivalente Proportion abgenommen haben, die Verminderung beträgt aber 4,2 Grm. Also müssten während der Gährung auch andere Säuren als Weinsäure verschwunden sein.

Andere Versuche gaben ähnliche Resultate. Trauben von Formichon Ende Septbr. 1863.

	Alkohol.	Säure in Summa.	Weinsäure.	Kali.
Most, 20 Stunden in d. Kufe	0,8 C.C.	10,1	4,6	1,6 Grm.
„ nach 2 Tagen	6,5 „	9,6	5,1	—
„ „ 4 „	8,7 „	9,1	5,1	1,7 „
Erster Abzug nach 6 Tagen	9,0 „	8,0	5,0	1,6 „
Dritter „ „ 6 „	9,0 „	8,3	5,0	1,6 „
Wein am 1. December	9,5 „	—	2,4	0,9 „

Am Ende der ersten Periode enthielt 1 Liter dieses Weins 6,6 Grm. Weinstein (der von Girry 5,6) und das ist mehr, als der Löslichkeit desselben in Weingeist nach jenem Gehalt bei der Kellertemperatur entspricht; wahrscheinlich rührt *der Ueberschuss* von höherer Temperatur des *Weins oder von Uebersättigung* her. Er scheidet sich all-

mählich ab und der Weinsteingehalt betrug, wie man sieht, im 2. Monat der Aufbewahrung nur 3,1 Grm. Das ist das Maximum, welches die Verf. überhaupt in allen untersuchten Weinen von 1 Jahr Alter und darüber fanden; derselbe Wein von 1857 enthielt nur 2,2 Grm. pro Liter. Von diesem Punkt an nimmt der Weinsteingehalt nur sehr langsam ab und zwar unter Bedingungen, die mit dem Lösungsvermögen desselben in weingeistigem Wasser nichts mehr zu thun haben.

Die Trauben von Montmelas, am 3. October in die Kufe gebracht, lieferten im Liter

	Alkohol.	Säure in Summa.	Weinsäure.	Kali.
Most	—	8,7	6,0	1,5 Grm.
„ nach 3 Tagen	2,0 C.C.	8,9	5,0	1,6 „
„ „ 6 „	7,5 „	7,5	4,0	1,6 „
Erster Abzug nach 7 Tagen	8,3 „	7,0	3,8	1,4 „
Vierter Abzug „ 7 „	9,5 „	7,4	3,6	1,4 „
Wein am 14. Febr. 1864	10,0 „	6,3	2,7	0,8 „

Also auch hier Verminderung des totalen Säuregehalts wie der Weinsäure. Weinsteingehalt am Ende des 4. Monats 3,1 Grm.

VIII.

Ueber die der Monobrommaleïnsäure isomeren Säuren.

In der Mutterlauge von der Behandlung der Bernsteinsäure mit Brom und Wasser (s. dies. Journ. LXXXVIII, 37) erhielt A. Kekulé mehrere andere Säuren, von denen er zunächst drei näher untersucht hat (Ann. d. Chem. und Pharm. CXXX, 1).

Zwei davon sind isomer den beiden früher beschriebenen gebromten Maleïnsäuren, die andere hat die Zusammensetzung der Bibrommaleïnsäure. Die Gewinnung derselben geschieht aus dem von der festen Bibrombernsteinsäure

durch Zerreiben mit Wasser geschiedenen flüssigen Antheil vermittelst successiver Krystallisation und erneuter fractionirter Krystallisation der erhaltenen Producte. Die letzte Mutterlauge verdampft man in einer Retorte, wobei viel Bromwasserstoff und gleichzeitig Bibrommaleïnsäure übergeht.

Die *Bibrommaleïnsäure* findet sich ganz rein im Destillat und wird daraus entweder durch Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk oder durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen. Sie bildet weisse zu Halbkugeln verwachsene biegsame Nadeln von 112° Schmelzpunkt, ist ausnehmend leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leicht und destillirt über 112° anscheinend unzersetzt. Sie besteht aus $C_8H_2Br_2O_8$.

Alle ihre Salze, mit Ausnahme des Silber- und Bleisalzes, scheinen in Wasser leicht löslich zu sein.

Das *Silbersalz*, $C_8Ag_2Br_2O_8$, bildet feine glänzende Nadeln, die sich aus verdünnten Lösungen von Silbernitrat und der freien Säure allmählich abscheiden; aus concentrirten Lösungen fällt es als weisser körniger Niederschlag, löst sich aber in der überschüssigen Säure beim Erhitzen und bildet dann ebenfalls Nadeln. Es zersetzt sich beim Erhitzen und beim Schlag mit so heftiger Explosion wie Knallsilber.

Das *Bleisalz* fällt beim Vermischen von Bleizucker mit der wässerigen Säure als weisser Niederschlag, der sich im Ueberschuss beider Componenten löst und durch Alkohol in feinen Nadeln wieder ausgeschieden wird. Das Salz besteht aus $C_8Pb_2Br_2O_8 + 2\dot{H}$, löst sich ein wenig in siedendem Weingeist und explodirt beim Erhitzen, verbrennt aber ohne Geräusch beim Schlagen.

Ob die Bibrommaleïnsäure aus der Monobrommaleïnsäure oder aus der Tribrombernsteinsäure ($C_8H_3Br_3O_3 - HBr$) entstehe, ist vorläufig unentschieden.

Metabrommaleïnsäure bildet farblose grosse durchsichtige anscheinend rhombische (1 und 1 axige) Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 126—127° schmelzen, aber schon bei 100° sich zu verflüchtigen be-

ginnen und über Schwefelsäure getrocknet aus $C_8H_3BrO_8$ bestehen.

Das *Silbersalz*, $C_8HAg_2BrO_8$, scheidet sich aus dem Gemisch der Säure und des Silbernitrats erst aus, wenn Ammoniak zugesetzt wird. Der käsige Niederschlag löst sich etwas beim Erhitzen, ohne sich zu zersetzen.

Das *Bleisalz* scheidet sich aus dem Gemisch der Säure und Bleizuckerlösung sogleich aus und löst sich in überschüssigem Bleizucker beim Kochen sowohl wie in der Kälte. Aus der kochenden Lösung in wenig überschüssigem Bleizucker scheidet es sich beim Erkalten in kleinen sternförmig vereinten Krystallen ab. Diese enthalten lufttrocken 1,9 p.C. Wasser, was 1 Atom Ḣ entspricht (der Verf. erachtet sie für wasserfrei) und verlieren dieses bei 110°. Das wasserfreie Salz besteht aus $C_8HPb_2BrO_8$.

Parabrommaleïnsäure bildet grosse schwach gelbliche Krystalle anscheinend des triklinischen Systems, die beim Umkrystalliren klein und farblos werden. Sie schmelzen bei 172°, lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und bestehen aus $C_8H_3BrO_8$.

Das *Silbersalz* fällt sogleich als körnig krystallinischer Niederschlag, $C_8HAg_2BrO_8$, wenn die Lösungen der Säure und des salpetersauren Silberoxyds vermischt werden. Es löst sich ein wenig in heissem Wasser, leicht in verdünnter Schwefelsäure und zersetzt sich nicht im Kochen.

Das *Bleisalz*, welches beim Vermischen der Säure mit Bleizuckerlösung sich bildet, löst sich im Ueberschuss beider Componenten und wird durch Alkohol als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag $C_8HPb_2BrO_8 + 4\dot{H}$ gefällt.

Bleiessig fällt aus der Säure weisse Flocken, von denen sich beim Kochen ein Theil löst, ein anderer harzig zusammenbackt und gelb wird.

Es giebt demnach vier isomere Säuren der Formel $C_8H_3BrO_8$: die Mono-, Iso-, Meta- und Para-Brommaleïnsäure, deren Unterscheidungsmerkmale theils in den verschiedenen Schmelzpunkten, theils in dem verschiedenen Verhalten ihrer Silber- und Bleisalze beruhen. Beständig in der Koch-

hitze sind die Silbersalze aller Säuren mit Ausnahme des der Isobrommaleïnsäure.

Die Bildung der Mono- und Isobrommaleïnsäure geht durch Austritt von Bromwasserstoff aus der Bibrombernsteinsäure und Isobrombernsteinsäure vor sich (a. a. O.), die isomeren Modificationen der Brommaleïnsäure, welche der Verf. Para- und Meta-Brommaleïnsäure genannt hat, entstehen vermuthlich aus vorher gebildeter Monobromäpfelsäure ($C_8H_5BrO_{10} - 2\dot{H}$) und die letztere erzeugt sich wahrscheinlich aus der Bibrombernsteinsäure durch Wasser ($C_8H_4Br_2O_8 + 2\dot{H} - HBr$). Der Verf. hofft hierfür den experimentellen Beweis nachträglich liefern zu können.

IX.

Verhalten der Glykol-, Milch-, Aepfel- und Weinsäure gegen Bromwasserstoff.

Mit Rücksicht auf seine schon früher ausgesprochene Ansicht, dass die zwei typischen Wasserstoffatome der Glykol- und Milchsäure ungleichwerthig seien, indem das eine durch Metalle vertretbar ist, das andere nicht, hat Kekulé eine Reihe Versuche angestellt, welche zeigen sollten, dass das eine jener Wasserstoffatome sich wie der typische Wasserstoff der Alkohole, das andere wie der der Säuren verhalte (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 11).

Bekanntlich liefern die Alkohole bei Behandlung mit Chlor- oder Bromwasserstoff Chloride oder Bromide ihrer Radicale und wenn dieses in analoger Weise mit den in Rede stehenden Säuren geschehen würde, so müsste unter Wasserverlust aus der Glykolsäure die gechlorte oder gebromte Essigsäure, aus der Milchsäure die betreffende Propionsäure entstehen: $C_4H_4O_6 + HBr - 2\dot{H} = C_4H_3BrO_4$; $C_6H_6O_6 + HBr - 2\dot{H} = C_6H_5BrO_4$. In analoger Weise müsste

man aus der Aepfelsäure Monobrombernsteinsäure und aus der Weinsäure Bibrombernsteinsäure erwarten.

Die Versuche des Verf. haben die Hypothese für die Glykol-, Milch- und Aepfelsäure bestätigt, nicht aber für die Weinsäure.

Obwohl die Chlorwasserstoffsäure dieselbe Reaction hervorbringt, hat sich der Verf. doch vorzugsweise der Bromwasserstoffsäure bedient und diese völlig rein in folgender Weise dargestellt. Es wurde Phosphorbromür durch Zusammengiessen der Lösungen von Brom und Phosphor in Schwefelkohlenstoff dargestellt und destillirt. Das Bromür siedete bei 169—172°, was dem corrigirten Kochpunkt 175° nahezu entspricht. Das Bromür wurde mit Wasser zersetzt, der Bromwasserstoff in Wasser aufgefangen und diese Lösung, um sie frei von Bromphosphor zu erhalten, erhitzt, indem man das Gas in Wasser oder einer früher destillirten Bromwasserstoffsäure auffing. Zu den nachstehenden Versuchen diente eine kalt gesättigte Säure.

Glykolsäure, aus Alkohol dargestellt und krystallisirt, wurde mit der Bromwasserstoffsäure zwei Tage lang bei 100° erhalten, der Röhreninhalt mit Aether ausgezogen und der nach Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand destillirt. Bei 205—208° destillirte *Monobromessigsäure*, die schon im Kühlrohr krystallisirte. Sie lieferte mit Natriumamalgam Essigsäure, mit Aetzkalk gekocht glykolsauren Kalk und mit weingeistigem Ammoniak Glykokoll.

Die Ansicht Kolbe's und Drechsel's über die Verschiedenheit der aus der Chloressigsäure und der aus dem Alkohol dargestellten Glykolsäure theilt der Verf. nicht, obwohl er die Möglichkeit der Existenz isomerer Glykolsäuren nicht läugnen mag. Denn das Merkmal einer grösseren oder geringeren Zerfliesslichkeit ist das einzige zur Unterscheidung aufgebrachte und dieses ist unzulänglich.

Milchsäure, mit mehr als dem gleichen Volum Bromwasserstoffsäure 2—3 Tage bei 100° erhalten, und wie im vorigen Versuch mit alkoholfreiem Aether behandelt, gab einen Rückstand der ätherischen Lösung, der bei der Destillation zwischen 202° und 204° reine Brompropionsäure lieferte. Es entstehen bei der Reaction noch Nebenproducte, welche noch

nicht genauer untersucht sind. Die gewonnene Brompropionsäure kochte bei 202° (corrigirt 205°,5), erstarrte bei —17° strahlig, hatte die Zusammensetzung $C_6H_5BrO_4$, verwandelte sich mit Natriumamalgam in Propionsäure (deren Silbersalz analysirt wurde), mit Zinkoxyd gekocht in milchsaures Salz $C_6H_5ZnO_6 + 3\dot{H}$, und mit weingeistiger Ammoniaklösung in Bromammonium und die langen Nadeln des Alanins (Stickstoffgehalt 15,94; berechnet 15,73).

Aepfelsäure verwandelt sich mit einer grösseren Menge rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° vollständig in Fumarsäure; man darf daher nicht zu viel von letzterer anwenden. Die Reaction erfolgt leicht bei 100°, greift aber bei 110° schon tiefer ein, indem viel Kohlenoxyd und Kohlensäure sich bilden. Am zweckmässigsten behandelt man möglichst trockene Aepfelsäure mit gleichem Volum der Bromwasserstoffsäure 3—4 Tage bei 100°, trennt die zu Warzen vereinten Krystalle von der Flüssigkeit und krystallisirt erstere aus heissem Wasser mit Thierkohle um. Auch kann der ganze Röhreninhalt mit Aether geschüttelt und der nach Verdunsten des Aethers resultirende Rückstand in Wasser umkrystallisirt werden. Die kleinen zu Warzen oder harten Krusten vereinigten Krystalle haben die Zusammensetzung $C_8H_5BrO_8$, also der Monobrombernsteinsäure; aber der Verf. ist noch unentschieden, ob sie mit der aus der Bernsteinsäure direct dargestellten identisch sind. Die Krystalle schmelzen bei 159°—160°, lösen sich bei +15°,5 in 5,2 Th. Wasser, entwickeln beim Schmelzen Bromwasserstoff und gehen in Fumarsäure über, $C_8H_5BrO_8 - HBr = C_8H_4O_8$; sie verwandeln sich mit Natriumamalgam in gewöhnliche Bernsteinsäure und mit Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bromsilber und äpfelsaures Silberoxyd.

Die aus dem letzteren Salz abgeschiedene Aepfelsäure ist optisch inactiv, krystallisirt leichter als die gewöhnliche Aepfelsäure, ist nicht zerfliesslich und weniger leicht in Wasser löslich. Schmelzpunkt 112°—115°. Obwohl Pasteur für seine inactive Aepfelsäure 133° Schmelzpunkt angiebt, hält doch der Verf. *beide für einerlei*, da er auch den Schmelz*punkt der aus inactiver* Asparaginsäure dargestellten Aepfel-

säure niedriger als Pasteur beobachtet hatte. Das Bleisalz der obigen Aepfelsäure ballt beim Kochen unter Wasser zusammen.

Auch die auf die oben erwähnte Art aus der activen Aepfelsäure dargestellte Monobrombernsteinsäure ist inactiv, wie die aus ihr regenerirte Aepfelsäure und der Verf. findet dieses um so auffallender, da die Umwandlung vermöge einer so einfachen Reaction und bei niedriger Temperatur vor sich ging. [Es scheint doch die optische Inactivität weniger auffallend, wenn man nicht mehr, wie der Verf., das active Molekül der Aepfelsäure in der Monobrombernsteinsäure sucht. Allerdings wird freie Aepfelsäure erst ziemlich weit über 100° in Fumarsäure verwandelt, es scheint aber bei vielen Reactionen selbst unter 100° diese Umwandlung schon vor sich zu gehen; das haben mich mehrere misslungene Versuche zur Darstellung eines activen äpfelsauren Aethers und daraus der Asparaginsäure bei 70—80° gelehrt. Man könnte daher statt mit dem Verf. die Monobrombernsteinsäure als den Bromwasserstoffäther der Aepfelsäure zu betrachten, sie vielmehr als den Bromwasserstoffäther der Fumarsäure ansehen. Das Auffallende ist dann die Rückumwandlung in Aepfelsäure, aber in der Ordnung, dass es inactive Aepfelsäure wird. W.]

Die bisher bekannten Thatsachen und die oben angeführten Versuche des Verf. stellen folgende Beziehungen ans Licht: es verhalten sich die Monobromessigsäure zur Glykolsäure wie das einfach bromwasserstoffsaure Glykol zum Glykol, die Brompropionsäure zur Milchsäure wie das Monobromhydrin zum Glycerin und die Monobrombernsteinsäure zur Aepfelsaure wie das Aethylbromür zum Alkohol, ferner die Glykol- zur Essigsäure, die Milch- zur Propionsäure, die Aepfel- zur Bernsteinsäure wie Glykol zum Alkohol oder Glycerin zum Propylglykol, endlich sind das Glykokoll für die Glykolsäure, das Alanin für die Milchsäure und das Asparagin für die Aepfelsäure das, was Aethylamin für den Alkohol ist. Betrachtet man nun die Glykolsäure als Oxyessigsäure, Milchsäure als Oxypropionsäure, Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure, Glykokoll als Amidoessigsäure, Alanin als Amidopropionsäure und Asparginsäure als Amidobern-

steinsäure, so müssen consequent das Glykol für Oxyäthylalkohol, der Alkohol für Oxyäthylwasserstoff und Aethylamin für Amidäthylwasserstoff gelten. Diess würde sich in typischen Formeln, in denen der alkoholische Wasserstoff über dem Radical und der durch Metalle vertretbare unter demselben gesetzt ist, etwa so veranschaulichen.

Propylwasserst. $C_6H_7\dot{H}$

Propylalkohol $C_6\left.\begin{matrix}H\\H_7\end{matrix}\right\}O_2$ Propionsäure $C_6\left.\begin{matrix}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Propylglykol $C_6\left.\begin{matrix}H_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_4$ Milchs. $C_6\left.\begin{matrix}H\\H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$ Bernsteinsäure $C_8\left.\begin{matrix}H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Glycerin $C_6\left.\begin{matrix}H_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_6$ Glycerinsäure $C_6\left.\begin{matrix}H_2\\H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\O_2\end{matrix}$ Aepfelsäure $C_4\left.\begin{matrix}H\\H_3O_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_4\end{matrix}$

Legt man den Accent auf den alkoholischen Wasserrest HO_2, so formiren sich die amidartigen Substanzen beispielsweise so

$$C_6H_7\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$$
Propylamin.

$$C_6H_4O_2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$$
Alanin.

$$C_8H_3O_4\left.\begin{matrix}H\\H\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_4\end{matrix}$$
Asparaginsäure.

Die sauerstoffreichern Säuren können aus den sauerstoffärmeren durch Substitution von HO_2 in das Radical abgeleitet werden, ähnlich die Amide.

$C_6H_5O_2\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Propionsäure. $C_8H_4O_4\left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Bernsteinsäure. $C_6H_4(H_2N)O_2\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Alanin (Amidopropions.) $C_8H_3(H_2N)O_4\left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Asparaginsäure (Amidobernsteins.)

$C_6H_4(HO_2)O_2\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Milchsäure. $C_8H_3(HO_2)O_4\left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Aepfelsäure.

Bei consequenter Durchführung des Princips müssen, wenn die Milchsäure als Oxypropionsäure, die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure, das Propylglykol als Oxypropylalkohol und dieser als Oxypropylwasserstoff, das Glycerin also als Trioxypropylwasserstoff, das Propylamin als Amidopropylwasserstoff betrachtet werden. Der Verf. erachtet es für

gleichgültig, welches Princip man beim Schreiben chemischer Formeln anwendet, müsse nur diess eine Princip festgehalten werden und besonders die Analogien zur Anschauung bringen.

Weinsäure wird bei 110—120° durch Bromwasserstoffsäure nicht wie man erwarten sollte in Bi- sondern in Monobrombernsteinsäure umgewandelt, aber dabei bilden sich viel Gase und viel andere Nebenproducte, so dass die durch Aether ausziehbare Monobrombernsteinsäure nur einen kleinen Antheil ausmacht. Auf welche Weise diese Reaction vor sich geht, weiss der Verf. vorläufig nicht zu erklären. Traubensäure verhält sich ebenso wie Weinsäure.

X.

Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs.

Von

C. F. Schönbein.

(A. d. Verhandlungen der Naturforschenden-Gesellschaft zu Basel. Vom Verf. mitgetheilt.)

I.

Nach welchem Verhältniss verbindet sich bei der langsamen Oxydation, welche unter der Mitwirkung des Wassers stattfindet, der Sauerstoff mit der oxydirbaren Materie im Wasser.

Wie man leicht einsieht, hat die experimentelle Beantwortung dieser Frage eine nicht ganz kleine Bedeutung für die Theorie aller langsamen Oxydationen, welche so viele unorganischen und organischen Materien unter der Mitwirkung des Wassers durch den freien gewöhnlichen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden und wobei meinen frühern Versuchen gemäss immer auch das Wasser oxydirt, d. h. Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird.

Die Thatsache, dass die Ozonide und Antozonide unter geeigneten Umständen nach einfachen Aequivalentverhältnissen sich gegenseitig desoxydiren, d. h. hierbei gleiche Mengen von Θ und Θ erforderlich sind, damit dieselben zu freiwerdendem O sich ausgleichen, z. B. $HO + \Theta$, $MnO + \Theta$ und SO_3, um in HO, $MnOSO_3$ und 2O sich umzusetzen, liess mich schon längst vermuthen, dass bei demjenigen Vorgange, welchen ich mit dem Worte „chemische Polarisation des Sauerstoffs" bezeichne und von dem ich annehme, dass er bei der langsamen Oxydation des Phosphors, vieler Metalle, der Pyrogallussäure und anderer organischen Materien stattfinde, der neutrale Sxuerstoff (O) zu gleichen Theilen in Θ und Θ übergeführt werde, und Θ mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd und Θ mit dem Phosphor, den Metallen u. s. w. zu Phosphorsäure, Oxyden n. s. w. sich verbinde.

Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde folgen, dass z. B. beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff auf ein Aequivalent Bleisulfat, beziehungsweise Bleioxyd, auch ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd sich bilden müsste. Nichts scheint nun leichter zu sein, als die Ermittelung der Mengen Bleioxyd und Wasserstoffsuperoxyd, welche unter den erwähnten Umständen gleichzeitig neben einander gebildet werden; denn wendet man eine bestimmte Menge Wasser mit einem bekannten Gehalte von Schwefelsäure an, so lässt sich mittelst einer titrirten Kalilösung die Menge der zum gebildeten Bleioxyde getretenen Schwefelsäure, somit die Menge des Oxyds selbst bestimmen, und eben so leicht kann auch der Betrag des in dem geschüttelten sauren Wasser vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds mit Hülfe einer titrirten Kalipermanganatlösung ($KO,Mn_2O_2\Theta_5$ entsprechend $5HO\Theta$) gefunden werden.

Andererseits ist jedoch auch die leichte Zersetzbarkeit von HO_2 und namentlich die Thatsache wohlbekannt, dass dieses Superoxyd durch viele Metalle, unter welchen das Blei selbst zu nennen ist, zerlegt wird, wesshalb ein Theil desselben während des Schüttelns des Bleiamalgams mit dem gesäuerten Wasser und Sauerstoffgas wieder zerstört werden muss, so dass es also eine chemische Unmöglichkeit ist,

selbst unter den günstigsten Umständen auf 1 Aequivalent Bleisulfat ein volles Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten.

Einen sehr merklichen Einfluss auf die Menge des wieder zerstörten HO_2 übt selbstverständlich die Dauer des Schüttelns, das Verhältniss des hierbei angewendeteten SO_3-haltigen Wassers zu demjenigen des Bleiamalgams, ganz besonders aber das Verhältniss des Bleis zum Quecksilber im angewendeten Amalgam aus, wie auch der Grad der Säuerung des Wassers und die Temperatur nicht ohne einigen Einfluss sind. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass je länger die Dauer des Schüttelns, je grösser die Menge des Amalgams im Verhältniss zu derjenigen des gesäuerten Wassers und je reicher das Amalgam an Blei, alles Uebrige sonst gleich, um so kleiner fällt im Verhältniss zum gebildeten Bleisulfat die Menge von Wasserstoffsuperoxyd aus, welche sich im gesäuerten Wasser noch vorfindet. Unter sonst gleichen Umständen erhält man daher bei kürzerem Schütteln verhältnissmässig mehr HO_2, als diess bei längerem Schütteln der Fall ist, immer aber wird auf 1 Aequivalent gebildeten Bleisulfats weniger als 1 Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen.

Da mir unter all den langsamen Oxydationen, bei welchen die Bildung von HO_2 sich nachweisen lässt, für die experimentelle Beantwortung der oben gestellten Frage diejenige am Geeignetsten erschien, welche das mit Quecksilber verquickte Blei beim Schütteln mit SO_3-haltigem Wasser und reinem oder atmosphärischen Sauerstoff erleidet, so habe ich bis jetzt auch nur mit diesem Metalle Versuche angestellt, deren Ergebnisse mir ausser Zweifel zu stellen scheinen, dass der bei der langsamen Oxydation des Bleis thätige Sauerstoff sich halbire, d. h. hiervon eben so viel von dem Metall als vom Wasser aufgenommen werde.

Bevor ich im Einzelnen diese Ergebnisse mittheile, wird es am Orte sein, die Anstellungsweise meiner Versuche näher anzugeben. Das bei denselben gebrauchte Amalgam enthielt auf 200 Theile Quecksilber 1 Theil Blei, welches Verhältniss ich nach zahlreichen Versuchen als dasjenige *gefunden habe, bei* dem man rücksichtlich des erhaltenen

HO_2 das günstigste Ergebniss erhält; denn wendet man Amalgame an, die merklich reicher an Blei sind, so fallen in erwähnter Hinsicht die Ergebnisse um so ungünstiger aus, je mehr darin das genannte Metall vorwaltet. Ein Amalgam z. B. mit 5% Bleigehalt giebt im Verhältniss zum gleichzeitig gebildeten Bleisulfat nicht viel mehr als die Hälfte HO_2 von derjenigen Menge, welche man unter sonst völlig gleichen Umständen mit einem nur 0,5% haltigen Amalgam erhält.

Das zu meinen Versuchen dienende Wasser enthielt $\frac{1}{300}$ SO_3,HO, von welchem auf 200 Grm. des erwähnten Amalgams je auf einmal 100 Grm. angewendet und beide Flüssigkeiten in einer zwei Liter grossen Flasche mit reinem Sauerstoffgas zusammen geschüttelt wurden. Nachdem auf diese Weise nach einander 300 Grm. des besagten Wassers gleichlang mit dem Amalgam und Sauerstoff behandelt und durch Filtration von dem gebildeten Bleisulfat getrennt waren, dienten 100 Grm. dieser Flüssigkeit zur Bestimmung der noch darin enthaltenen freien Schwefelsäure, was mittelst Sättigung durch eine verdünnte Kalilösung geschah, welche so titrirt war, dass 1 Grm. derselben 1 Milligrm. des ersten Schwefelsäurehydrats neutralisirt. Da 100 Grm. des sauren Wassers ursprünglich 200 Milligrm. SO_3,HO enthalten, also zu ihrer Sättigung 200 Grm. der titrirten Kalilösung erheischen, bei dem Schütteln der Flüssigkeit mit dem Amalgam und Sauerstoff aber ein Theil der Säure mit dem unter diesen Umständen sich bildenden Bleioxyd zu einem unlöslichen Salze zusammentritt, so werden 100 Grm. des geschüttelten sauren Wassers zur Sättigung nicht mehr 200 Grm. der besagten Kalilösung erfordern und wird aus dem übrig bleibenden Reste derselben die Menge der beim Versuche gebundenen Schwefelsäure, somit auch diejenige des gebildeten Bleisulfats oder die Menge des vom Blei aufgenommenen Sauerstoffs sich ergeben. Wären also z. B. zur Sättigung des geschüttelten sauren Wassers nur noch 151 Grm. der titrirten Kalilösung erforderlich, so entsprächen die übrig bleibenden 49 Grm. eben so vielen Milligrammen SO_3,HO, *welche sich* mit Bleioxyd verbunden und *woraus folgte, dass während* des Schüttelns 103,7 Milligrm.

Blei mit 8 Milligrm. Sauerstoff sich vereinigt hätten. Andere 100 Grm. des gleichen mit dem Amalgam geschüttelten Wassers wurden zur Bestimmung der Menge des darin vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds verwendet, also zur Ermittelung der Menge des Sauerstoffs, welche während der Oxydation des Bleis mit dem Wasser in chemische Verbindung getreten, zu welchem Behufe ich mich einer Kalipermanganatlösung bediente, die so titrirt war, dass 1 Grm. derselben 1 Milligrm. Θ enthielt, d. h. durch 1 Milligrm. Θ entfärbt wurde oder, was das Gleiche ist, dass 8 Grm. der entfärbten Permanganatlösung 17 Milligrm. Wasserstoffsuperoxyd entsprachen, in welchen 8 Milligrm. Θ enthalten sind*). Würden nun in einem Versuche durch 100 Grm. des mit Bleiamalgam geschüttelten sauren Wassers 8 Grm. der besagten Permanganatlösung vollständig entfärbt, so ergäbe sich hieraus, dass in diesem Wasser 17 Milligrm. HO_2 oder 8 Milligrm. Θ enthalten gewesen wären, folglich gleich viel Sauerstoff mit dem Blei und Wasser sich vereinigt hätte. Beifügen will ich noch, dass dem besagten Wasser, bevor ich es mittelst der Permanganatlösung auf seinen HO_2-Gehalt prüfte, noch einige Tropfen Schwefelsäure beigefügt wurden, weil dadurch die Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul rasch und vollständigst bewerkstelligt wird.

Kaum wird es noch der Bemerkung bedürfen, dass die bei meinen Versuchen gebrauchten Probeflüssigkeiten mit möglichst grosser Genauigkeit titrirt waren und auch die Sättigung des geschüttelten sauren Wassers durch Kalilösung mit äusserster Sorgfalt ausgeführt wurde. Erst nachdem eine Viertelstunde lang gelbes Curcuma- und blaues Lakmuspapier in der Flüssigkeit unverändert gelegen hatten, wurde dieselbe als neutralisirt betrachtet.

Es ist schon oben bemerkt, dass das Verhältniss der Menge des gebildeten Bleisulfats zu derjenigen des Wasserstoffsuperoxyds unter sonst gleichen Umständen verschie-

*) Ist chemisch reines Kalipermanganat zur Hand, so erhält man eine solche titrirte Flüssigkeit am Einfachsten durch Auflösen von 1,852 Grm. dieses Salzes (0,400 Gr. Θ enthaltend) in 398,418 Grm. *Wasser, in welcher* Weise ich mir meine Probeflüssigkeit *bereitete.*

den ausfalle, je nachdem das SO_3-haltige Wasser kürzere oder längere Zeit mit Bleiamalgam und Sauerstoff zusammen geschüttelt werde und zwar so, dass dieses Verhältniss zu Gunsten des Bleisalzes mit der Dauer des Schüttelns wachse. Will man daher im Verhältniss zum gleichzeitig gebildeten Sulfate möglichst viel Wasserstoffsuperoxyd erhalten, so darf das Schütteln nicht länger dauern, als bis so viel PbO, SO_3 und HO_2 gebildet ist, damit die Mengen dieser Verbindungen mit den vorhin erwähnten Mitteln noch genau sich bestimmen lassen.

Als Mittel aus einer grossen Anzahl von Versuchen, bei welchen das Schütteln 10 Secunden lang dauerte, ergab sich, dass die Menge des vom Blei angenommenen Sauerstoffs zu derjenigen mit dem Wasser verbundenen wie 100 : 95 sich verhielt, ja in einzelnen Fällen stellte sich das Verhältniss wie 100 : 98. Ob bei diesen Versuchen reiner oder atmosphärischer Sauerstoff angewendet wurde, übte auf das erwähnte Verhältniss keinen merklichen Einfluss aus, wobei es sich jedoch von selbst versteht, dass, Alles Uebrige sonst gleich, mit reinem Sauerstoff mehr Bleisulfat und Wasserstoffsuperoxyd erhalten wird, als mit atmosphärischer Luft, wie diess aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Versuche, bei welchen das Schütteln 20 Secunden lang dauerte, gaben im Mittel das Verhältniss von 100 : 80, bei 30 Secunden langem Schütteln dasjenige von 100 : 69, und bei 100 Secunden dauerndem Schütteln das Verhältniss von 100 : 54. Einige der Daten, aus welchen diese Verhältnisse berechnet wurden, sind Folgende. Bei der ersten Versuchsreihe und Anwendung atmosphärischen Sauerstoffs erforderten 100 Grm. des geschüttelten sauren Wassers (ursprünglich 200 Milligrm. SO_3,HO enthaltend) 191 Grm. der titrirten Kalilösung zur Sättigung, woraus erhellt, dass während des Schüttelns 9 Milligrm. Schwefelsäurehydrat verschwanden, d. h. an das unter diesen Umständen gebildete Bleioxyd getreten waren, welche Säuremenge 1,46 Milligrm. Sauerstoff voraussetzt, die sich mit dem Blei verbunden; denn 49 (SO_3,HO) : 8 (O) = 9 (SO_3,HO) : 1,46 (O). 100 Grm. des gleichen *Wassers vermochten* 1,39 Grm. der titrirten Kaliper*manganatlösung zu entfärben*, 1,39 Milligrm. Sauerstoff ent-

sprechend, welche mit Wasser zu HO_2 verbunden waren. Es verhielt sich somit die Menge des mit dem Blei zusammengetretenen Sauerstoffs zu derjenigen des gleichen Elementes, welche mit dem Wasser vergesellschaftet war, wie 146 : 139 oder wie 100 : 95.

Wurde anstatt atmosphärischer Luft reines Sauerstoffgas angewendet, Alles Uebrige sonst gleich, so erforderten 100 Grm. des sauren geschüttelten Wassers nur 169 Grm. der titrirten Kalilösung zur Sättigung, woraus abzunehmen, dass besagte 100 Grm. Wasser 31 Milligrm. SO_3, HO verloren hatten, welche 5 Milligrm. Sauerstoff entsprechen, die sich mit dem Blei zu Oxyd verbunden. 100 Grm. des gleichen Wassers vermochten 4,76 Grm. der titrirten Permanganatlösung zu entfärben, woraus erhellt, dass 4,76 Milligrm. Sauerstoff zum Wasser getreten waren und somit die Menge des bei diesen Versuchen mit dem Blei verbundenen Sauerstoffs zu derjenigen, welche sich mit Wasser vereinigte, wie 50 : 47 oder wie 100 : 94 sich verhielt, und ich will nicht unerwähnt lassen, dass bei mehreren dieser Versuche ein Verhältniss von 100 : 97—98 sich ergab.

Schüttelt man mit Bleiamalgam und reinem oder atmosphärischem Sauerstoff das gesäuerte Wasser so lang zusammen, bis dasselbe das blaue Lakmuspapier nur noch schwach zu röthen vermag, so wird in dieser Flüssigkeit zwar eine sehr merkliche Menge von HO_2 enthalten, selbstverständlich aber im Verhältniss zu derjenigen des gleichzeitig gebildeten Bleisulfats eine kleine sein, und wird mit dem Schütteln bis zum Verschwinden aller freien Schwefelsäure fortgefahren, so finden sich in dem Wasser kaum noch nachweisbare Spuren von Wasserstoffsuperoxyd vor: so schnell wird dasselbe durch das Bleiamalgam zerstört, wenn es nicht mehr unter dem schützenden Einflusse freier Schwefelsäure steht. Und beifügen will ich hier noch die Bemerkung, dass in dem Augenblicke, wo die letzte Spur freier Säure verschwindet, das bis dahin milchig gebliebene Aussehen des Wassers plötzlich in ein aschgraues übergeht. Wenn nun aus obigen Thatsachen erhellt, dass bei 10 Secunden lan*gem Schütteln* die vom Blei und Wasser gleichzeitig aufge*nommenen Sauerstoff*mengen durchschnittlich wie 100 : 95

sich verhalten, ja nicht selten ein Verhältniss von 100 : 97 erzielt wird, diese Mengen somit nicht weit von der Gleichheit sich entfernen, und wenn es ferner Thatsache ist, dass dieses Verhältniss für das Wasserstoffsuperoxyd um so ungünstiger ausfällt, je länger das Schütteln gedauert, so glaube ich hieraus schliessen zu dürfen, dass im Augenblicke der Oxydation der an ihr betheiligte Sauerstoff genau sich halbire, d. h. die eine Hälfte desselben mit dem Blei zu Oxyd, die andere Hälfte mit dem Wasser zu Superoxyd sich verbinde, so dass auf 1 Aequivalent der einen Verbindung auch 1 Aequivalent der andern gebildet würde*). Bei der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds kann es aber nicht anders sein, als dass ein Theil desselben bei fortgesetztem Schütteln wieder zerstört werde und zwar hiervon verhältnissmässig um so mehr, je reicher das gesäuerte Wasser an HO_2 wird und je reicher das Amalgam an Blei ist. Desshalb ist es, wie schon bemerkt, eine chemische Unmöglichkeit, auf 1 Aequivalent Bleisulfat ein volles Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, wie günstig sonst auch die Umstände sein mögen, unter welchen diese Verbindungen gebildet werden. Wäre es möglich, die kleine Menge Schwefelsäure genau zu bestimmen, welche in der ersten Secunde des Schüttelns gebunden wird, und ebenso diejenige des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxyds, so würde sich ohne Zweifel eine so vollkommene Aequivalenz beider Verbindungen herausstellen, als eine solche auf dem Wege des Versuchs nur immer ermittelt werden kann. Darf aber angenommen werden, dass bei der beschriebenen Oxydation des Bleis der Sauerstoff zwischen dem Metall und Wasser sich gleich theile, so sind wir wohl zu der Vermuthung berechtigt, dass eine solche Halbirung des Sauerstoffs auch bei allen übrigen langsamen Oxydationen Platz greife, deren Stattfinden von der Anwesenheit des Wassers

*) In einer der nachstehenden Mittheilungen: „Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Blei", werde ich zu zeigen suchen, dass vor der Bildung des Bleisulfats oder Bleioxyds noch ein anderer chemischer Vorgang stattfinde, dessen Besprechung jedoch hier noch nicht am Orte wäre.

bedingt ist, und dass es immer nur Nebenumstände seien, auf der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds beruhend, wesshalb eine solche Halbirung nicht statt zu finden scheint. Wenn wir z. B. im Blute, wo doch sicherlich Oxydationen der erwähnten Art vor sich gehen, kein Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen vermögen, so folgt hieraus noch nicht, dass keines dort gebildet werde; denn wir wissen jetzt, dass die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzen, schon fertig gebildetes HO_2 zu zerstören, welche Wirkung sie selbstverständlich auch auf das während der Respiration erzeugte Wasserstoffsuperoxyd hervorbringen müssten.

Welchen Einfluss Nebenumstäunde auf das in Rede stehende Verhältniss ausüben, mag man aus folgenden Angaben ersehen. Wie oben erwähnt, verhielt sich bei 30 Secunden langem Schütteln des SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam u. s. w. der mit dem Blei verbundene Sauerstoff zu demjenigen, welcher an Wasser gebunden angetroffen wurde, wie 100 : 69. Fügte man nun dem gesäuerten Wasser vor dem Schütteln mit dem Amalgam u. s. w. etwas Kohlenpulver zu, alles Uebrige sonst gleich, so ergab sich ein Verhältniss von 100 : 29, obwohl in beiden Fällen die Mengen der verschwundenen Schwefelsäure merklich gleich waren. Bei Anwendung einer noch grössern Menge von Kohle, alles Uebrige wieder gleich, enthielt das geschüttelte abfiltrirte Wasser gar kein Wasserstoffsuperoxyd mehr. Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass bei Gegenwart von Kohle ebenso wie bei der Abwesenheit derselben HO_2 gebildet wurde; da aber bekanntlich jene Materie diese Verbindung in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzt, so muss die Kohle eine solche zersetzende Wirkung auch auf das unter den letzterwähnten Umständen gebildete Wasserstoffsuperoxyd hervorbringen, und insofern das Platin noch kräftiger als die Kohle zerlegend auf HO_2 einwirkt, versteht es sich von selbst, dass die Anwesenheit einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge Platinmohr in dem HO_2-haltigen Wasser das Auftreten von *HO_2 gänzlich* verhindern würde.

Ein Beispiel ähnlicher Art ist Folgendes. Bekanntlich bilden sich nach meinen Versuchen beim Schütteln einer alkalisirten Lösung von Pyrogallussäure mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Löst man z. B. nur 25 Milligrm. der genannten Säure in 50 Grm. Wasser auf, denen etwa ein Gramm mässig starker Kalilösung zugefügt wird und schüttelt man das Gemisch eine Minute lang mit atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so wird dasselbe, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und dann mit einem gleichen Raumtheile Aether nebst einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammen geschüttelt worden, diesen Aether merklich stark lasurblau färben, welche Reaction die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von HO_2 anzeigt. Dieselbe Menge von Pyrogallussäure in 50 Grm. kalihaltigem Wasser gelöst, welches vorher durch entfasertes Blut stark geröthet worden, liefert bei sonst gleicher Behandlung eine Flüssigkeit, in welcher sich mittelst des Aethers und der Chromsäure kein HO_2 mehr nachweisen lässt, obwohl nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, dass auch unter diesen Umständen die Pyrogallussäure gerade so rasch wie ohne die Blutkörperchen durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt und dabei HO_2 gebildet werde. Wie man aber leicht einsieht, kann bei diesem Vorgang aus dem gleichen Grunde kein Wasserstoffsuperoxyd auftreten, wesshalb diese Verbindung beim Schütteln des SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Kohle oder Platinmohr nicht zum Vorschein kommt, und da nach meinen Beobachtungen das in dem entfaserten Blut enthaltene Eiweiss nicht katalysirend auf HO_2 einwirkt, so sind es die Blutkörperchen, welche das unter den erwähnten Umständen entstehende Wasserstoffsuperoxyd nach Maassgabe seiner Bildung auch wieder zerstören.

Unlängst ist von mir gezeigt worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet seien, welchen gleich dem Platin, der Kohle und den Blutkörperchen das Vermögen zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen. Wenn nun organische Substanzen bei Gegenwart derartiger Materien in Berührung mit atmosphärischem

Sauerstoff und Wasser die langsame Oxydation erleid und unter diesen Umständen auch HO_2 gebildet wird, begreift sich leicht, dass dieses Superoxyd je nach U ständen sofort entweder gänzlich oder doch theilwei wieder zerstört werden muss, gerade so, wie diess mit de Wasserstoffsuperoxyd geschieht, welches beim Schütte SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff b Anwesenheit von Kohle oder der blut- und kalihaltig Pyrogallussäurelösung mit atmosphärischer Luft gebild wird. Scheint nun auch bei der Respiration des Blute der Verwesung vieler organischer Materien und den i feuchter Luft langsam stattfindenden Oxydationen unorg nischer Substanzen kein Wasserstoffsuperoxyd erzeugt z werden, so kommt diess nicht davon her, dass bei den e wähnten Vorgängen überhaupt kein solches entstehe, sor dern hat nach meinem Dafürhalten seinen Grund in Nebe umständen ähnlich denen, welche vorhin bezeichnet wurde

Nach diesen Erörterungen wird es kaum noch der B merkung bedürfen, dass ich die oben besprochenen Tha sachen zu Gunsten der von mir wiederholt geäusserte Ansicht zu deuten geneigt bin, gemäss welcher der Sau stoff in zwei einander entgegengesetzt thätigen Zustänc und in einem neutralen zu bestehen vermag und diese Z stände in einander sich überführen lassen, obwohl ich i mer noch nicht wage, irgend welche Vermuthung über d nächsten Grund dieser Zustände und ihrer Veränderu auszusprechen. Worauf dieselben auch immer beruh mögen, so viel scheint mir doch jetzt schon gewiss zu se dass sie bei allen scheinbar durch den gewöhnlichen Sau stoff bewerkstelligten Oxydationen und namentlich bei de jenigen eine maassgebende Rolle spielen, welche so vi Materien unorganischer und organischer Art in Berühru mit atmosphärischer Luft und Wasser schon bei gewöl licher Temperatur erleiden, wie uns hiervon die Verwesu organischer Materien und die Respiration der Thiere c grossartigsten Beispiele liefern, gegen welche alle übrig auf der Erde stattfindenden Oxydationsvorgänge als kle *und unbedeutend* erscheinen.

Ehe man die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs kannte, musste man annehmen, dass dieser elementare Körper, so wie er in der Atmosphäre vorhanden ist, auf die oxydirbaren Materien sich werfe, ohne vorher selbst irgend welche Veränderung erleiden zu müssen. Die in neuerer und neuester Zeit ermittelten Thatsachen scheinen mir aber zu der Annahme zu berechtigen, dass dieser Sauerstoff als solcher keine Oxydationswirkungen hervorzubringen vermöge, und bevor er diess zu thun befähigt ist, erst diejenige Veränderung erleiden müsse, in Folge deren er in zwei einander entgegengesetzt thätige Hälften sich spaltet, oder wie ich mich ausdrücke, chemisch polarisirt wird.

Beziehen wir nun diese Annahme zunächst auf die Erscheinungen der Verwesung und thierischen Respiration, so lässt sie uns als nächste Ursache dieser weitgreifenden chemischen Vorgänge eben die Spaltung oder Polarisation des atmosphärischen Sauerstoffs erscheinen, eingeleitet einerseits durch das vorhandene Wasser, andererseits durch das oxydirbare Material unorganischer und organischer Substanzen, zwischen welchen Materien im Augenblicke der eintretenden Oxydation der polarisirte Sauerstoff sich theilt in gleicher Weise wie diess obigen Angaben gemäss beim Zusammenwirken von Bleiamalgam, SO_3-haltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff, oder, um noch ein einfacheres Beispiel zu wählen, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors geschieht.

II.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Thallium.

Das Thallium, obwohl erst seit Kurzem aufgefunden und spärlichst in der Natur angetroffen, ist von den Entdeckern desselben und einigen anderen Chemikern doch schon ziemlich genau erforscht, und es lässt uns das, was wir *bereits von ihm wissen*, dasselbe als eines der merk*würdigsten Metalle* erscheinen.

Gewisse Eigenschaften, welche das Thallium einerseits mit dem Blei, andererseits mit den alkalischen Metallen gemein hat, liessen mich vermuthen, dass auch sein Verhalten zum Sauerstoff manches Eigenthümliche zeigen dürfte und desshalb wünschen, einige Oxydationsverhältnisse dieses Metalles durch eigene Versuche kennen zu lernen. — Herr Kuhlmann aus Lille hat mich durch die Uebersendung von Thallium in den Stand gesetzt, die gewünschten Untersuchungen auszuführen, und ich benutze diesen Anlass, demselben für seine so verbindliche Freigebigkeit meinen besten Dank öffentlich zu bezeugen. Die Ergebnisse meiner Versuche, welche den Gegenstand dieser Mittheilung ausmachen, sind so ausgefallen, dass sie wohl von Seite der Chemiker einige Beachtung verdienen dürften, insofern sie uns mit Thatsachen bekannt machen, welche, wie ich glaube, nicht ohne allgemeineres theoretisches Interesse und desshalb auch geeignet sind, manche andere schon bekannte den Sauerstoff betreffende Vorgänge für uns verständlicher zu machen, als sie es bisher gewesen.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur der wasserfreie, neutrale Sauerstoff kein Metall zu oxydiren vermag, so auch nicht das Thallium, welches, wie lange man es unter den erwähnten Umständen in gewöhnlichem Sauerstoff verweilen lässt, des Gänzlichen unverändert bleibt. Anders verhält sich der ozonisirte Sauerstoff (Θ) gegen das Metall, welches er rasch zu braunem Oxyde (TlO_3) oxydirt, wie daraus erhellt, dass ein glänzendes Thalliumstäbchen, in stark ozonisirte Luft eingeführt, unverweilt mit einer tiefbraunen Hülle sich überzieht. Fährt man mit einem Thalliumstück drückend über weisses Papier hin, so dass daran einiges Metall haftend bleibt, so bräunt sich die beschriebene Stelle in ozonisirter Luft beinahe augenblicklich, aus welchen Angaben erhellt, dass dem Ozon gegenüber das Thallium als höchst oxydirbares Metall sich verhält. Ich darf hier jedoch nicht unbemerkt lassen, dass selbst der ozonisirte Sauerstoff, falls er vollkommen wasserfrei ist, kaum merklich oxydirend auf das Thallium einwirkt, wie ich diess *früher auch schon* vom Silber und Blei gezeigt habe und

noch Weiteres über den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons in einer eigenen späteren Abhandlung mittheilen werde.

Eben so leicht wie mit dem Thallium selbst verbindet sich der ozonisirte Sauerstoff mit TlO zu dem braunen Oxyde (TlO_3) wie daraus hervorgeht, dass beim Durchleiten eines Stromes stark ozonisirter Luft durch eine wässrige Lösung des Thalliumoxyduls letztere sofort stark sich bräunt in Folge der Bildung und Ausscheidung von TlO_3, und kaum ist nöthig noch zu bemerken, dass unter diesen Umständen das Ozon gänzlich verschwindet. Die einfachste Art der Anstellung dieses Versuchs besteht darin, Streifen weissen Filtrirpapiers, mit gelöstem Thalliumoxydul getränkt, in eine Ozonatmosphäre einzuführen, in welcher dieselben augenblicklich auf das Deutlichste gebräunt werden, wesshalb auch mit TlO behaftetes Papier als sehr empfindliches Reagens auf Ozon und die Lösung dieses Oxyduls als sogenannte sympathetische Tinte dienen kann. Gleich dem freien, wird auch das an Kohlensäure gebundene Thalliumoxydul durch den ozonisirten Sauerstoff zu TlO_3 oxydirt, obwohl merklich langsamer als die reine Basis, wie man diess aus dem Umstande abnehmen kann, dass sich ein mit der Lösung des Carbonats getränkter Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre nur sehr langsam bräunt. Auf das an kräftigere Säuren gebundene Thalliumoxydul scheint das Ozon nicht oxydirend einzuwirken. Auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in der Uebermangansäure enthalten ist, vermag sowohl das Thallium als TlO zu TlO_3 zu oxydiren, woher es kommt, dass die wässrige Lösung dieser Säure oder ihrer Salze durch das Metall und sein Oxydul entfärbt wird unter Bildung von MnO_2 und TlO_3. Da schon kleine Mengen besagter Säure oder ihrer Salze verhältnissmässig sehr grosse Quantitäten Wasser noch merklich stark röthen, so werden solche verdünnte Lösungen auch durch äusserst kleine Mengen Thalliumoxydul augenblicklich unter bräunlicher Trübung entfärbt, und kaum ist nöthig beizufügen, dass seiner Unlöslichkeit halber *das Metall langsamer als* das Oxydul diese Wirkung her-

vorbringe. Wie die Uebermangansäure oxydiren auch die gelösten Hypochlorite das Metall und Oxydul zu TlO_2, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie etwas langsamer wirken, als diess die erwähnte Säure thut. Wenn erwähntermaassen der freie ozonisirte Sauerstoff nur das an Kohlensäure, nicht aber das an stärkere Säuren, z. B. SO_3, gebundene TlO zu TlO_3 oxydirt, vermögen dagegen aus allen Thalliumoxydulsalzen die Permanganate das braune Thalliumoxyd zu fällen, dem natürlich immer das durch die Reduction der Uebermangansäure entstandene MnO_2 beigemengt ist.

Die Superoxyde des Thalliums (TlO_3) und Wasserstoffs reduciren sich gegenseitig unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche Thatsache zeigt, dass das Erstere ein Ozonid*) ist; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass hierbei ausser TlO auch noch in geringer Menge ein Oxyd zum Vorschein kommt, welches in Wasser unlöslich ist, gelb aussieht, gegen HO_2 für sich allein gleichgültig sich verhält und den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläut, welche Wirkung das basische Oxyd nicht hervorbringt, und die deutlichst zeigt, dass das fragliche Oxyd mehr Sauerstoff enthält als TlO. Wie dasselbe zusammengesetzt ist, habe ich wegen der Kleinheit des mir zu Gebot stehenden Materials noch nicht ermitteln können, möglicherweise könnte es Tl_2Cl_3 entsprechen, also Tl_2O_3 sein. Am einfachsten lässt sich dieses Verhalten von TlO_2 zu HO_2 in folgender Weise zeigen. Man lässt einen mit Thalliumoxydullösung getränkten Streifen weissen Filtrirpapiers erst in einer Ozonatmosphäre sich stark bräunen und übergiesst ihn dann mit Wasserstoffsuperoxyd, durch welches er unter noch sichtlicher Gasentwickelung ziemlich rasch gebleicht wird. Führt man das so beschaffene und mit Wasser ausgewaschene Papier in angesäuerten Jodkaliumkleister ein, so färbt sich dasselbe sofort blau in

*) Bekanntlich vermag auch das in mancher anderen Beziehung dem Thallium ähnliche Kalium mit 3 Aeq. Sauerstoff zu einem Superoxyd sich zu verbinden, welches jedoch durch seinen antozonidischen Charakter stark von TlO_3 abweicht, was auf eine grosse zwischen beiden Metallen bestehende Verschiedenheit hinzudeuten scheint.

Folge der kleinen Menge des noch in ihm enthaltenen gelben Thalliumoxyds, von dem vorhin die Rede gewesen.

Ein ganz eigenthümliches Interesse bietet das Verhalten des Thalliums zum Wasserstoffsuperoxyd dar, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Ein Stückchen des Metalles von glänzender Oberfläche in HO_2 eingeführt, behält auf einige Augenblicke sein metallisches Aussehen bei, wie es anfänglich auch nicht im Mindesten zersetzend auf das Superoxyd einwirkt; bald bedeckt sich jedoch das Metall mit einer tiefbraunen Hülle und ist letztere bemerklich geworden, so treten an ihr Gasbläschen auf, welche bei der geringsten Bewegung sich losreissen und braune Flocken in die Höhe führen, wodurch die Gasentwickelung durch die ganze Flüssigkeit verbreitet wird. Das entbundene Gas, die braune Hülle und die aufsteigenden Flocken sind nichts anderes als gewöhnlicher Sauerstoff und Thalliumoxyd, durch welches letztere allein und nicht durch das Metall selbst die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewerkstelligt wird. Da mit dieser Zerlegung auch diejenige des entstandenen TlO_3 Hand in Hand geht, d. h. dieses Oxyd bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von HO_2 dem grössten Theile nach zu TlO reducirt wird, so löst sich letzteres in dem vorhandenen Wasser auf, ihm desshalb die Eigenschaft ertheilend, das Curcumapapier zu bräunen, aus gelöstem Jodkalium gelbes Jodthallium zu fällen u. s. w. Versteht sich von selbst, dass auch unter diesen Umständen in kleiner Menge das schon erwähnte unlösliche gelbe Oxyd entsteht, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermag.

Was das gelöste Thalliumoxydul betrifft, so lässt es sich mit Wasserstoffsuperoxyd vermischen, ohne dass das braune Oxyd entstünde oder Sauerstoff entbunden würde. Ich bewahre eine solche Mischung schon mehrere Wochen lang auf und finde, dass dieselbe immer noch auf TlO und HO_2 reagirt. Es ist desshalb aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass das metallische Thallium vom Wasserstoffsuperoxyd unmittelbar zu TlO_3 oxydirt und das unter diesen Umständen zum Vorschein kommende TlO auf mittelbarem Wege, d. h. erst dadurch gebildet werde, dass die

Superoxyde des Thalliums und Wasserstoffs gegenseitig sich reduciren; denn da TlO erwähntermaassen gegen HO_2 sich gleichgiltig verhält, so kann das im Wasserstoffsuperoxyd aus metallischem Thallium entstehende TlO_3 nicht durch die Bildung von TlO hindurch gegangen, d. h. auf eine secundäre Weise entstanden, sondern muss auf einmal gebildet worden sein.

Da das Thallium wie auch dessen Oxydul vom ozonisirten Sauerstoff rasch zu TlO_3 oxydirt wird, das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxyds dagegen vollkommen unthätig gegen TlO sich verhält, so ersieht man hieraus, dass besagter Sauerstoff nicht in demjenigen Zustande sich befindet, in welchem er sein muss, damit er mit TlO zu TlO_3 sich zu verbinden vermöge. Nach meiner Annahme ist $HO_2 = HO + \Theta$ und $TlO_3 = TlO + 2\Theta$, und da erfahrungsgemäss das Thallium und dessen Oxydul nur durch Θ zu TlO_3 oxydirt werden kann, so muss ich annehmen, dass dem Metalle, nicht aber auch seinem Oxydul, das Vermögen zukomme, das Θ des Wasserstoffsuperoxyds in Θ umzukehren und eben dadurch seine eigene Oxydation zu TlO_3 einzuleiten. Auf eine Anzahl ähnlicher Thatsachen mich stützend, habe ich schon früher darzuthun versucht, dass unter dem Berührungseinflusse gewisser Materien die eine Sauerstoffmodification in eine andere und namentlich das Θ des Wasserstoffsuperoxyds in Θ übergeführt werden könne, wesshalb ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die betreffenden Abhandlungen verweisen will.

Wird ein Amalgam, welches 0,5 p.C. Thallium enthält, mit SO_3-haltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas nur wenige Minuten lang zusammen geschüttelt, so erweist sich die saure Flüssigkeit schon so HO_2-haltig, dass dieselbe mit dem gleichen Raumtheile Aether und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether deutlichst lasurblau färbt, welche Reaction das Vorhandensein einer schon merklichen Menge Wasserstoffsuperoxyd anzeigt, die unter den erwähnten Umständen gebildet worden. Selbstverständlich entsteht aber auch zugleich schwefelsaures Thalliumoxydul, welches sich in dem vor*handenen Wasser* löst, wie diess der gelbe Niederschlag

von Jodthallium beweist, welcher beim Zufügen gelösten Jodkaliums erhalten wird. Hieraus erhellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff zum Thallium gerade so wie zum Blei sich verhält, wie es auch höchst wahrscheinlich ist, dass unter den erwähnten Umständen auf ein Aequivalent Thalliumsulfat ein Aeq. Wasserstoffsuperoxyd auftrete, also auch in diesem Falle der oxydirende Sauerstoff zwischen dem Metall und Wasser sich gleich theile.

Beim Schütteln des erwähnten Amalgams mit reinem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas wird kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur Thalliumoxydul erhalten, welches in dem vorhandenen Wasser sich löst; lässt man dagegen das Amalgam, mit einer sehr dünnen Schicht Wasser bedeckt, längere Zeit mit O ruhig zusammen stehen, so bildet sich zwar auch TlO, es treten jedoch auch braune glänzende Schüppchen auf, welche in Wasser unlöslich sind, durch HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas zu löslichem Oxydul und dem oben erwähnten gelben Oxyd reducirt werden, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen und in jeder weiteren Beziehung wie TlO_3 sich verhalten. Da gewöhnlicher Sauerstoff gleichgiltig gegen das gelöste Thalliumoxydul sich verhält, d. h. unfähig ist, dasselbe zu TlO_3 zu oxydiren, so kann auch das Thalliumoxyd, welches bei der Einwirkung des wasserhaltigen O auf das Thallium allmählich sich bildet, nicht so entstehen, dass das Metall erst zu TlO und dieses durch weitere Sauerstoffaufnahme zu TlO_3 oxydirt würde.

Wie ich glaube, lassen sich alle die erwähnten, durch den gewöhnlichen Sauerstoff auf das Thallium hervorgebrachten Oxydationswirkungen kaum anders als durch folgende Annahmen erklären. Kommt Thallium und Wasser in Berührung mit neutralem Sauerstoff zu stehen, so werden auf 1 Aequivalent Metall und 3 Aeq. HO 6 Aeq. O zu 3Θ und 3Θ chemisch polarisirt, welche ersteren mit Wasser zu $3HO_2$, die letzteren mit Tl zu TlO_3 sich verbinden. Bei der oben erwähnten Gegensätzlichkeit dieser Oxyde wirken sie aber unmittelbar nach ihrer Bildung gegenseitig desoxydirend auf *einander ein*, und da zur Reduction des TlO_3 *zu TlO 2 Aeq. Wasserstoff*superoxyd erforderlich sind, so

bleibt von den 3 Aeq. gebildeten HO_2 noch eines übrig und es müssen somit auf 5 Aeq. des in dieser Weise oxydirten Metalls eben so viele Aequivalente HO_2 übrig bleiben. Da nun obigen Angaben gemäss beim Zusammentreffen des Thalliums mit Wasserstoffsuperoxyd rasch TlO_3 sich bildet, so wird noch ein 6. Aeq. dieses Metalls durch 3 Aeq. HO_2 zu braunem Oxyd oxydirt, letzteres jedoch sofort wieder durch die noch übrigen 2 Aeq. Wasserstoffsuperoxyd zu TlO reducirt werden, so dass kein HO_2 übrig bleiben kann und es das Aussehen haben muss, als ob unter den erwähnten Umständen nichts Anderes geschehen wäre, als dass gleiche Aequivalente von Metall und Sauerstoff sich unmittelbar zu Thalliumoxydul mit einander verbunden hätten.

Diesen Annahmen gemäss würden somit durch 5 Aeq. Thallium und 15 Aeq. Wasser 30 Aeq. neutralen Sauerstoffs in Anspruch genommen, obgleich von dieser Sauerstoffmenge schliesslich nur 6 Aeq. mit dem Metall vereinigt blieben, während die 24 übrigen in Mitleidenschaft gezogenen Sauerstoffäquivalente abwechselnd als Θ und θ gebunden und im O-Zustande wieder in Freiheit gesetzt werden.

Es werden indessen diese Vorgänge nur dann völlig so stattfinden können, wie eben beschrieben worden, wenn das amalgamirte Thallium mit reinem Wasser und O geschüttelt wird, weil das unter solchen Umständen sich bildende Thalliumoxyd unmittelbar nach seiner Entstehung mit der zu seiner Reduction nöthigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd in Wechselwirkung gebracht wird. Lässt man dagegen das besagte Amalgam mit Wasser und neutralem Sauerstoff ruhig mit einander in Berührung stehen, so sind, wie man leicht einsieht, diese Umstände so, dass kleine Mengen des ursprünglich gebildeten Thalliumoxyds der reducirenden Einwirkung des gleichzeitig entstandenen Wasserstoffsuperoxyds entgehen können.

Wird das Amalgam mit SO_3-haltigem Wasser und O geschüttelt, so finden natürlich auch unter diesen Umständen die gleichen Vorgänge statt, wie in den beiden anderen *Fällen, mit dem* Unterschiede jedoch, dass das hierbei er-

cundär entstandene Thalliumoxydul mit der vorhandenen Schwefelsäure ein Sulfat bildet und überdiess noch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt. Es werden nämlich auch in dem vorliegenden Falle auf 1 Aeq. Metall und 3 Aeq. Wasser 6 Aeq. neutralen Sauerstoffs in 3Θ und 3Θ übergeführt, d. h. $3HO_2$ und TlO_3 gebildet und zur Reduction des letzteren $2HO_2$ verbraucht, während das übrig bleibende 3. Aeq. Wasserstoffsuperoxyd (wenigstens ein Theil desselben) aus demselben Grunde der Zersetzung entgeht, wesshalb ein Gleiches beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschieht.

Solche Vorstellungen über den Hergang der Sache mögen manchem Chemiker auf den ersten Blick sonderbar und künstlich genug vorkommen gegenüber den Ansichten welche man bisher über derartige Oxydationsvorgänge hatte, und gemäss welchen man z. B. die Bildung des Thalliumoxyduls in wasserhaltigem Sauertoff als eine ganz einfache und ursprüngliche Verbindung dieses Elementes mit dem Metalle betrachtet. Meinem Dafürhalten nach liegt aber bereits mehr als nur eine Thatsache vor, welche zu dem Schlusse berechtigt, dass das Endergebniss der Einwirkung des Sauerstoffs auf eine oxydirbare Materie nicht der einzige chemische Vorgang sei, welcher zwischen beiden Körpern stattgefunden, sondern dass ihm noch anderweitige stoffliche Veränderungen vorausgegangen und die Bildung der zuletzt erhaltenen Sauerstoffverbindung, um bildlich zu reden, nur der Abschluss eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Dramas sei, welche Acte bisher nur desshalb unbeachtet geblieben sind, weil dieselben in der Regel so rasch auf einander folgen, dass sie der Zeit nach in einen Einzigen zusammen zu fallen scheinen. Wie man sehen wird, bespricht die nachstehende Mittheilung: „Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Blei", eine Reihe von Thatsachen, denen völlig ähnlich, von welchen soeben die Rede gewesen, wesshalb ich auch nicht umhin kann, sie in gleicher Weise zu deuten. Die Annahme, dass jede chemische Verbindung oder Trennung zweier oder mehrerer Stoffe mit oder von *einander* in Wirklichkeit ein „Proces*sus" und nicht ein blosses* urplötzliches Aneinanderlagern

oder Auseinanderreissen ihrer kleinsten Theilchen sei, sondern die an diesen Vorgängen betheiligten Urstoffe selbst gewisse Zustandsveränderungen erleiden, bevor ihre Verbindung oder Trennung vollendet ist, hat mich namentlich bei meinen Untersuchungen über die Oxydations- und Desoxydationsvorgänge geleitet, und ich kann es nicht bereuen, dabei von einer solchen ungewöhnlichen Voraussetzung ausgegangen zu sein, weil ich ihr die Ermittelung von Thatsachen verdanke, welche ich ohne sie nicht gefunden hätte, und denen wohl auch nicht alle theoretische Bedeutung abgesprochen werden dürfte. Ich gedenke daher auch fernerhin meine chemischen Forschungen von diesem Standpunkte aus fortzusetzen nicht ohne die Hoffnung, noch den einen und anderen Fund zu thun zur Vermehrung des thatsächlichen Materials der Wissenschaft sowohl, als auch zur Erweiterung unserer dermalen noch so schwachen Einsicht in den Zusammenhang der chemischen Erscheinungen, insbesondere derer, welche sich auf den Centralkörper der Chemie beziehen.

Nachtrag zur vorstehenden Mittheilung.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Lösung von Thalliumoxydul ein, so bildet sich sofort braunes Thalliumoxyd, in Folge dessen die Flüssigkeit stark getrübt wird; bei weiterer Einführung von Chlor verschwindet jedoch das Oxyd wieder und wird die Lösung vollkommen klar und farblos, woher es auch kommt, dass mit gelöstem TlO getränkte Papierstreifen in einer Chloratmosphäre sich erst bräunen und dann wieder weiss werden. Da aus der wieder farblos gewordenen Lösung die Alkalien Thalliumoxyd niederschlagen, so steht zu vermuthen, dass unter den erwähnten Umständen 3TlO und 2Cl zunächst in 2TlCl und TlO_3 sich umsetzen und bei weiterer Einwirkung von Chlor diese beiden Thalliumverbindungen in Thalliumchlorid übergeführt werden. Aehnlich dem Chlor wirkt auch das Brom auf die Thalliumoxydullösung ein.

Die Lösungen der Thalliumoxydsalze, z. B. des Sulfats, *wie auch diejenigen* des Chlorids und Bromids, bläuen *selbst in höchst* verdünntem Zustande den Jodkaliumkleister

auf das Tiefste, scheiden also Jod aus dem Jodkalium aus, ohne Zweifel so, dass z. B. $TlO_3, 3.SO_3$ und 3.KJ in TlJ $+3.KO, SO_3 + 2J$ oder $TlCl_3$ und 3.KJ in TlJ $+3.KCl$ $+2J$ sich umsetzen. Erwähnenswerth ist noch, dass das Thalliumoxyd SO_2 rasch zu Schwefelsäure oxydirt, wie diess schon aus der Thatsache abzunehmen ist, dass TlO-haltige Papierstreifen, durch Ozon gebräunt, in SO_2-Gas beinahe augenblicklich weiss werden.

III.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Blei.

Bekanntlich verbindet sich nach meinen Versuchen der ozonisirte Sauerstoff mit dem Blei unmittelbar zum braunen Superoxyd, obwohl merklich langsamer als mit dem Thallium, und zwar thut er diess in seinem gebundenen wie im freien Zustande, wie er z. B. in den Permanganaten und Hypochloriten enthalten ist, in welchen O-haltigen gelösten Salzen polirtes Blei allmählich gerade so mit einer Hülle von PbO_2 sich überzieht, wie diess mit dem gleichen Metall in einer Ozonatmosphäre geschieht.

Aehnlich dem Blei wird auch dessen basisches Oxyd durch freien ozonisirten Sauerstoff nach und nach zu PbO_2 oxydirt, welche Oxydation selbst ein Theil der Basis des Bleiessigs erleidet, wie ich diess schon vor Jahren gezeigt habe. Eine solche Wirkung bringt auch der in den Permanganaten und Hypochloriten gebundene ozonisirte Sauerstoff auf freies und gebundenes Bleioxyd hervor, wesshalb die Lösungen der ersteren Salze beim Schütteln mit Bleioxydhydrat oder beim Vermischen derselben mit gelöstem neutralen oder basisch essigsaurem Bleioxyd entfärbt werden.

Was das Verhalten des Bleis zum Wasserstoffsuperoxyd betrifft, so wird angenommen, dass dieses Metall in schwachem Grade das Vermögen besitze, HO_2 zu katalisiren, ohne dabei selbst oxydirt zu werden. Meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben Folgendes gezeigt. *Polirtes Bleiblech* mit HO_2 in Berührung gesetzt,

wirkt anfänglich nicht in merklicher Weise auf das Superoxyd ein, nach kuzer Zeit sieht man jedoch die Oberfläche des Metalls sich schwach bräunen und dann mit Gasbläschen sich bedecken. Nach längerem Zusammenstehen des Bleis mit HO_2 hört die Zersetzung des letzteren gänzlich auf und ist nun die Oberfläche des Metalls mit einer dünnen gelblichen Oxydhülle überzogen, welche, obwohl gleichgiltig gegen HO_2 sich verhaltend, doch noch den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Da bekanntlich das basische Oxyd diese Wirkung nicht hervorbringt, so muss das fragliche Oxyd mehr Sauerstoff als PbO enthalten, welche Thatsache es wahrscheinlich macht, dass wie dem Thallium, so auch dem Blei das Vermögen zukomme, das Θ des Wasserstoffsuperoxyds erst in Θ umzukehren, um sich mit diesem zu Bleisuperoxyd zu verbinden, welches dann ähnlich dem TlO_3 durch weiteres HO_2 unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffs zu dem vorhin erwähnten, den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuenden Oxyd reducirt wird. Hieraus würde somit folgen, dass das Blei als solches das Wasserstoffsuperoxyd nicht zu katalysiren vermöchte, sondern dass diese Zersetzung durch das ozonidische Bleisuperoxyd bewerkstelligt würde, welches anfänglich das Metall mit HO_2 erzeugt. Ich will bei diesem Anlasse nicht unbemerkt lassen, dass nach meinen Erfahrungen die Annahme irrig ist, gemäss welcher PbO_2 durch HO_2 vollständig zu PbO reducirt würde, was nur unter der Mitwirkung einer Säure geschieht, welche mit dem Bleioxyd ein lösliches Salz bildet; denn wirkt HO_2 für sich allein auf PbO_2 ein, so erhält man immer ein Oxyd, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich noch auf das Tiefste bläut, wie lange man auch die genannten Superoxyde auf einander wirken lassen mag.

Wenn obigen Angaben gemäss das Thalliumoxydul unverändert neben HO_2 bestehen kann, so verhält sich in dieser Beziehung das entsprechende Bleioxyd wesentlich anders. Wird nämlich das Hydrat desselben mit HO_2 übergossen, so färbt es sich bald bräunlich in Folge gebildeten *Bleisuperoxyds*, und augenblicklich entsteht PbO_2, wenn *man in das* Gemisch einer Bleisalzlösung und Wasserstoff-

superoxyd gelöstes Kali tröpfelt, wie aus der sofort eintretenden Bräunung der Flüssigkeit erhellt. Ebenso wandelt nach meinen früheren Versuchen HO_2 einen Theil der Basis des Bleiessigs augenblicklich in Bleisuperoxyd um, und in allen diesen Fällen fängt, falls ein Ueberschuss von HO_2 vorhanden ist, das gebildete PbO_2 sofort an, zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd einzuwirken, wobei selbstverständlich beide Superoxyde einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren, ohne dass aber PbO_2 wieder gänzlich zu PbO reducirt würde, wie daraus erhellt, dass das entstandene und gegen HO_2 vollkommen gleichgiltig sich verhaltende Bleioxyd immer noch die Eigenschaft besitzt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, was beweist, dass es mehr Sauerstoff als PbO enthalte. Kaum wird es nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass alle Bleisalze, die unlöslichen nicht ausgenommen, augenblicklich sich bräunen, wenn sie erst mit HO_2 und dann mit Kalilösung übergossen werden, ein Verhalten, an welchem sich schon sehr kleine Mengen eines Bleisalzes erkennen lassen.

Thénard giebt an, dass auch das wasserfreie Bleioxyd (Massicot) das Wasserstoffsuperoxyd zerlege, war aber der irrigen Ansicht, dass hierbei PbO unverändert bleibe. Nach meinen Beobachtungen wirkt allerdings dieses Oxyd anfangs ziemlich lebhaft zersetzend auf HO_2 ein, es hört jedoch diese Wirksamkeit nach einiger Zeit gänzlich auf, wie viel unzersetztes HO_2 auch noch vorhanden sein mag, welche Unthätigkeit beweist, dass die Oberfläche des Massicots eine Veränderung erlitten habe. Legt man ein so verändertes und vorher mit Wasser abgespültes Stück Bleioxyd in angesäuerten Jodkaliumkleister, so färbt sich dieser tiefblau, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen ein Oxyd gebildet wird, welches bei Mitwirkung einer Säure Sauerstoff an das Kalium des Jodsalzes abgeben und desshalb Jod ausscheiden kann. Ich ziehe desshalb aus diesen Thatsachen den Schluss, dass auch das wasserfreie PbO durch HO_2 erst zu PbO_2 oxydirt werde und dieses Superoxyd es sei, welches das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, dass *also das wasserfreie Bleioxyd* gleich seinem Hydrate *zu HO_2 sich verhalte.*

Was das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffs zum Blei bei Anwesenheit von Wasser betrifft (trockner ist vollkommen gleichgiltig gegen das Metall), so werden nachstehende Angaben zeigen, dass dasselbe bis jetzt nicht ganz richtig aufgefasst worden ist. Bekanntlich wird angenommen, dass bei Anwesenheit von Kohlensäure unter den erwähnten Umständen reines Bleioxydhydrat gebildet werde; da ich aber aus mehr als einem Grunde an der Richtigkeit einer solchen Annahme zweifeln musste, so sah ich mich veranlasst, über diesen Gegenstand eine Reihe von Versuchen anzustellen, deren Ergebnisse meine Zweifel vollkommen rechtfertigten, und bemerkt sei hier noch, dass das zu diesen Versuchen dienende Blei aus einer Bleizuckerlösung durch Zink abgeschieden und vor dem Gebrauche mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgewaschen wurde. Wird in diesem Zustande das Metall mit reinem Sauerstoffgas und Wasser in einer verschlossenen Flasche so lange zusammen geschüttelt, bis die Flüssigkeit milchig geworden, was schon nach wenigen Minuten der Fall ist, so vermag dieselbe den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister in kurzer Zeit zu bläuen, welche Reaction um so augenfälliger und rascher auftritt, je länger die besagten Materien zusammen geschüttelt worden, und ich darf nicht unterlassen, hier noch ausdrücklich zu bemerken, dass nur im Anfange des Schüttelns das hierbei gebildete Oxyd rein weiss erscheint, bei längerem Schütteln aber merklich stark gelb wird, in welchem Zustand es den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Da diese Färbung von dem reinen basischen Oxyde nicht hervorgebracht wird, so kann auch die fragliche Materie nicht reines Bleioxydhydrat sein, sondern muss mehr Sauerstoff als PbO enthalten, und wie man hieraus ersieht, verhält sich dieses Oxyd gleich demjenigen, welches bei der Einwirkung einer hinreicheden Mengen Wasserstoffsuperoxyds auf das basische Oxyd, oder auf einen Theil der im Bleiessig vorhandenen Basis, oder beim Zusammenstehen des metallischen Bleis mit HO_2 entsteht, welche sämmtlichen *Oxyde man* wohl als PbO mit kleinen Mengen Bleisuper*oxyd verbunden* betrachten darf.

Es fragt sich nun, wie bei der gleichzeitigen Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffs und Wassers auf metallisches Blei das fragliche PbO_2-haltige Oxyd sich bilde. Auf den ersten Blick möchte man zu der Annahme geneigt sein, dass zuerst Bleioxydhydrat entstehe und dann ein kleiner Theil desselben durch weitere Sauerstoffaufnahme zu PbO_2 oxydirt werde. Dass die Sache nicht so sich verhalte, geht schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass das Bleioxydhydrat, wie es z. B. aus einer Bleizuckerlösung mittelst Kali u. s. w. erhalten wird, weder sich gelb färbt, noch die Eigenschaft erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, wie lange man auch das feuchte Hydrat mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammen stehen lassen mag. Nachdem ich bei einem Versuch in zwei Litergrossen Flaschen einen ganzen Monat lang in dem einen Gefässe kleine Mengen Bleioxydhydrat, in dem andern fein zertheiltes Blei in Berührung mit Sauerstoffgas und Wasser hatte stehen lassen, unter jeweiligem Schütteln, fand ich das Hydrat noch völlig weiss und unfähig, den gesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, wogegen das während dieser Zeit aus dem metallischen Blei gebildete Oxyd ziemlich stark gelb gefärbt war und mit Essigsäure behandelt, wenn auch eine verhältnissmässig sehr kleine, doch noch merkliche Menge PbO_2 zurückliess, wobei es sich von selbst versteht, dass das gelbe Bleioxyd den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Stärkste bläuete. Ich muss jedoch bemerken, dass nur der dunkle Sauerstoff völlig gleichgültig gegen das Bleioxydhydrat sich verhält, der besonnete dagegen dasselbe schon im Laufe einiger Tage deutlich gelb färbt, in welchem Zustande das Oxyd selbstverständlich auch die Eigenschaft besitzt, den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste zu bläuen u. s. w. Es ist diess eine der vielen Thatsachen, welche zeigen, dass das Licht chemisch bethätigend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirkt, d. h. ihm eine ozonartige Wirksamkeit verleiht. Kaum ist es nothwendig noch ausdrücklich zu bemerken, dass bei der Einwirkung des wasserhaltigen Sauerstoffs auf metallisches Blei auch in gänzlicher Dunkelheit *ein PbO_2-haltiges Oxyd* entstehe, wovon ich mich durch

zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe. — Wollen wir von der Bildungsweise dieses Oxyds eine richtige Vorstellung gewinnen, so müssen nach meinem Dafürhalten folgende Thatsachen in Betracht gezogen werden: 1) dass das Blei und dessen basisches Oxyd nur durch den ozonisirten Sauerstoff zu PbO_2 oxydirt werden; 2) dass obigen Angaben gemäss das Θ des Wasserstoffsuperoxyds unter dem Berührungseinflusse des Bleis und seines basischen Oxyds in Θ übergeführt und desshalb das Eine und das Andere erst zu PbO_2 oxydirt, dieses Superoxyd jedoch in Folge der Einwirkung weitern Wasserstoffsuperoxyds zu PbO_2-haltigem Oxyde reducirt werde; 3) dass blosses Wasser, mit reinem oder amalgamirtem Blei und Sauerstoffgas geschüttelt, keine nachweissbare Menge von HO_2 enthalte und 4) dass beim Schütteln SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoffgas merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd auftreten, welche frühern Angaben zufolge dem gleichzeitig gebildeten Bleisulfat, d. h. Bleioxyd, als aequivalent betrachtet werden dürfen.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die in allen diesen Fällen erfolgende Oxydation des Bleis auf die gleiche Weise stattfinde und dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde, wesshalb sich fragen lässt, wie es komme, dass in dem einen Falle HO_2 auftrete und im andern nicht. Wie ich glaube, verhält sich die Sache folgendermassen. Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Bleis und Wassers auf den neutralen Sauerstoff wird, wie diess bei Anwendung des Thalliums geschieht, O zu Θ und Θ polarisirt, und wie das isolirte Θ (Ozon) mit dem Blei unmittelbar zu PbO_2 sich verbindet, so wird auch das unter diesen Umständen auftretende Θ mit dem Metalle zu ozonidischem Bleisuperoxyd und das complementäre Θ (Antozon) mit Wasser zu antozonidischem Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten. Und da die Bildung von PbO_2 2 Aequivalente Θ erfordert, so muss man annehmen, dass unter den erwähnten Umständen 4 Aeq. neutralen Sauerstoffs zu 2 Aeq. Θ und 2 Aeq. Θ polarisirt, und daher auf 1 Aeq. PbO_2 2 Aeq. HO_2 gebildet *werden. Weil* nun aber PbO_2 als Ozonid neben dem antozonidischen HO_2 nicht zu bestehen vermag, so wird erste-

res durch 1 Aeq. des letztern bis auf wenige Spuren zu PbO reducirt und bleibt desshalb nahezu 1 Aeq. HO_2 übrig. Auf 3 Aeq. Blei, in angegebener Weise oxydirt, bleiben somit 3 Aeq. HO_2 übrig; da aber erwähntermassen das metallische Blei das Vermögen besitzt, das Θ des HO_2 in Θ umzukehren, um mit demselben zu PbO_2 sich zu verbinden, so oxydirt sich noch ein 4. Aeq. Blei durch 2 Aeq. HO_2 erst zu PbO_2, welches durch das 3. noch vorhandene HO_2 wieder (dem grössten Theile nach) zu PbO reducirt wird, wesshalb unter diesen Umständen auch keine merkliche Menge von Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen kann.

Die Spuren von PbO_2, welche sich in den auf diese Weise gebildeten 4 Aeq. Bleioxyd noch vorfinden, sind es nun eben, welche mir nicht blos darauf hinzudeuten, sondern genügend zu beweisen scheinen, dass das fragliche Oxyd auf eine secundäre Weise, d. h. aus dem ursprünglich entstandenen Bleisuperoxyd unter dem reducirenden Einflusse des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxyds hervorgegangen sei.

Selbstverständlich finden die gleichen Vorgänge auch bei Anwendung SO_3-haltigen Wassers und amalgamirten Bleis statt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass unter diesen Umständen auf 1 Aeq. gebildeten Bleioxyds auch 1 Aeq. Wasserstoffsuperoxyd auftritt, wie diess in einer voranstehenden Mittheilung angegeben ist. Wenn nun nach meiner Annahme auf 1 Aeq. Blei und 2 Aeq. Wasser 4 Aeq. neutralen Sauerstoffs sich chemisch polarisiren, so werden die in Folge hiervon auftretenden 2 Aeq. Θ ebenfalls erst mit Pb zu PbO_2 sich verbinden, welches Superoxyd jedoch durch 1 Aeq. HO_2 zu PbO reducirt wird, mit der vorhandenen Schwefelsäure ein Sulfat bildend. Was das übrig bleibende 2. Aeq. HO_2 betrifft, so wird dasselbe gegen die zersetzende Einwirkung des noch vorhandenen metallischen Bleis theils durch das mit ihm vergesellschaftete Quecksilber, theils durch die noch vorhandene freie Schwefelsäure bis auf einen gewissen Grad geschützt, wie ein solcher *schützender Einfluss* aus der Thatsache erhellt, *dass HO_2- und SO_3-haltiges* Wasser mit Bleiamalgam län-

gere Zeit zusammen geschüttelt werden muss, bis alles Wasserstoffsuperoxyd verschwunden ist, unter welchen Umständen ebenfalls Bleisulfat sich bildet. Wurden z. B. 150 Grm. SO_3-haltigen Wassers, denen nur 12 Milligrm. HO_2 beigemischt waren, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft, mit 200 Grm. Bleiamalgam, das 5% Pb enthielt, eine halbe Stunde lang zusammen geschüttelt, so fanden sich doch noch 7 Milligrm. HO_2 in dem so behandelten Wasser vor und es musste dasselbe mehrere Tage mit dem Amalgam in Berührung bleiben, bevor die letzte noch nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxyd verschwunden war, während bei Abwesenheit von Schwefelsäure diese kleine Menge von HO_2 rasch zersetzt wurde.

Die Annahme, dass selbst bei Anwesenheit von SO_3 das Blei erst zu PbO_2 oxydirt werde, d. h. die Bildung dieses Superoxyds derjenigen des Sulfats beziehungsweise Bleioxyds vorausgehe, erhält nach meinem Ermessen ihre Bestätigung durch die Thatsache, dass auch in dem unter diesen Umsänden gebildeten Bleisulfate noch Spuren von PbO_2 sich vorfinden, wie daraus hervorgeht, dass besagtes Bleisalz den angesäuerten Jodkaliumkleister zwar nur allmählich aber doch noch stark zu bläuen vermag, was selbstverständlich das reine Sulfat nicht zu thun im Stande ist. Auch will ich hier nicht unerwähnt lassen, dass metallisches Blei, in SO_3- und HO_2-haltiges Wasser gelegt und von der atmosphärischen Luft völlig abgeschlossen, nach und nach mit einer Hülle von Bleisulfat sich überzieht, welche ebenfalls noch den angesäuerten Jodkaliumkleister bläut, eine Wirkung, die nur von Spuren noch vorhandenen Bleisuperoxyds herrühren kann. Diese Thatsache scheint mir zu beweisen, dass selbst bei Gegenwart freier Schwefelsäure das Blei auch durch das Wasserstoffsuperoxyd erst zu PbO_2 oxydirt und dann durch weiteres HO_2 zu PbO reducirt werde, um mit SO_3 zu Sulfat sich zu verbinden, welches seiner Unlöslichkeit halber kleine Mengen von PbO_2 einzuhüllen und desshalb vor der reducirenden Einwirkung des noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds zu schützen *vermag.*

Vergleicht man das Verhalten des Sauerstoffs zum Thal-

lium mit demjenigen zum Blei, so kann man nicht umhin, zwischen beiden Metallen eine grosse Aehnlichkeit zu bemerken und ich hoffe bald zeigen zu können, dass jenes Element auch noch zu einer Reihe anderer Metalle in ganz ähnlichen Beziehungen stehe.

IV.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Nickel.

Der freie ozonisirte Sauerstoff wirkt zwar langsam oxydirend auf das metallische Nickel ein, bildet jedoch mit demselben unmittelbar Nickelsuperoxyd, wie daraus erhellt, dass ein Stück dieses Metalls in stark ozonisirter Luft aufgehangen, allmählich mit einem schwarzen Ueberzug sich bedeckt, welcher mit HCl übergossen, unter Bildung von Chlornickel, Chlor entbindet, den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut, mit Wasserstoffsuperoxyd eine lebhafte Sauerstoffgasentwickelung verursacht, indem es aus Schwarz sofort in Lichtgrün übergeht und mit SO_2, ebenfalls unter rascher Entfärbnng, in Nickelsulfat übergeht.

In gleicher Weise verhält sich auch der in den Hypochloriten gebundene ozonisirte Sauerstoff zum Nickel, welches in der wässrigen Lösung eines solchen Salzes rasch mit einer schwarzen Hülle von Superoxyd sich überzieht Wie das Metall selbst, wird auch dessen basisches Oxyd durch den freien ozonisirten Sauerstoff in Ni_2O_3 übergeführt, wie schon daraus abzunehmen, dass feuchtes Nickeloxydhydrat auf einen Streifen weissen Papiers aufgetragen, in stark ozonisirter Luft rasch schwarz wird, in welchem Zustand es alle Reactionen des Superoxyds hervorbringt. Dass die gelösten Hypochlorite das Nickeloxydulhydrat zu Ni_2O_3 oxydiren, ist eine längst bekannte Thatsache.

Schon Thénard beobachtete, dass das Wasserstoffsuperoxyd vom Nickel langsam zerlegt werde und nahm an, dass hierbei *das Metall keine* Oxydation erleide, worin er *sich jedoch täuschte, wie diess* nachstehende Angaben zei-

gen werden. Beim Einführen glänzender Nickelstücke (ich wendete bei meinen Versuchen Würfel von 4‴ Seite mit polirten Flächen an) in Wasserstoffsuperoxyd kommen nach einigen Minuten Sauerstoffbläschen an der Oberfläche des Metalles zum Vorschein, welche jedoch nur spärlich auftreten und nach längerer Zeit gänzlich aufhören zu erscheinen, auch wenn noch unzersetztes HO_2 vorhanden ist. Die Beschaffenheit der Oberfläche der gegen dieses Superoxyd unthätig gewordenen Nickelwürfel scheint zwar kaum verändert zu sein, welcher Umstand wohl Thénard zu der erwähnten Annahme veranlasst hat; nichts desto weniger sind aber dieselben mit einer äusserst dünnen Hülle eines Oxydes überzogen, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister noch deutlichst zu bläuen vermag; denn legt man die besagten Würfel in den erwähnten Kleister, so färben sie sich sofort blau, was beweist, dass das fragliche Oxyd mehr Sauerstoff als das Nickeloxyd enthält.

Dass das Wasserstoffsuperoxyd auch vom Nickeloxydulhydrat zersetzt werde, ist ebenfalls schon von Thénard bemerkt worden und ebenso die Thatsache, dass letzteres hierbei sich lichter grün färbe, wesshalb der französische Chemiker vermuthete, dass besagtes Hydrat unter diesen Umständen eine chemische Veränderung erleide, d. h. einigen Sauerstoff aufnehme. Die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche lassen die Vermuthung Thénard's als begründet erscheinen; denn behandelt man das apfelgrüne Hydrat hinreichend lange mit HO_2, so wird dasselbe nicht nur sofort viel blasser, als es ursprünglich gewesen, sondern büsst auch des Gänzlichen sein Vermögen ein, zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd einzuwirken, obwohl es noch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag, welche Reaction das reine Oxydul selbstverständlich nicht hervorbringen kann. Das fragliche Oxyd enthält demnach mehr Sauerstoff, als das Nickeloxydul.

Wird feuchtes Nickelsuperoxyd, wie es z. B. bei der Einwirkung gelöster Hypochlorite oder ozonisirter Luft auf das metallische Nickel sich bildet, mit Wasserstoffsuperoxyd *übergossen, so tritt* in Folge der gegenseitigen Zersetzung

beider Superoxyde eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas ein und wird bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von HO_2 das schwarze Ni_2O_3 beinahe augenblicklich zu einem lichtgrünen Oxyde reducirt, welches gegen HO_2 völlig gleichgültig sich verhält, aber auch noch den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen vermag, was beweist, dass es sauerstoffreicher als das Nickeloxydul ist und höchst wahrscheinlich macht, dass das fragliche Oxyd das gleiche sei, welches bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das Nickeloxydulhydrat gebildet wird, das Eine durch Verlust, das Andere durch Aufnahme von Sauerstoff.

Vom Nickel wird angenommen, dass es bei gewöhnlicher Temperatur durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht einmal bei Anwesenheit von Wasser oxydirt werde, eine Annahme, die ich für unbegründet halten muss. Bringt man Nickelwürfel von rein metallischer Oberfläche in gleichzeitige Berührung mit Wasser und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, so überziehen sie sich sehr langsam mit einer äusserst dünnen grünlichen Hülle, und übergiesst man so beschaffene Würfel mit etwas angesäuertem Jodkaliumkleister, so färbt sich deren Oberfläche sofort blau, woraus erhellt, dass das Metall von einem Oxyd umhüllt ist, welches sich gerade so verhält, wie die Oxyde, welche bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf NiO und Ni_2O_3 entstehen. Aus dieser Thatsache erhellt somit, dass entgegen der allgemeinen Annahme das Nickel unter den erwähnten Umständen oxydirt wird, wenn diess auch sehr langsam geschieht.

Rascher erfolgt die Bildung eines solchen Oxyds bei Anwendung SO_3-haltigen, anstatt reinen Wassers, wie aus der Thatsache zu ersehen ist, dass dünner und schwach durch SO_3 angesäuerter Jodkaliumkleister mit Nickelwürfeln und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, in kurzer Zeit sich auf das Augenfälligste bläut; denn es lässt sich diese Reaction kaum anders als durch die Annahme erklären, dass unter den erwähnten Umständen ein Oxyd gebildet werde, welches bei Anwesenheit einer Säure an *das Kalium des Jodsalzes* Sauerstoff abgiebt und desshalb

Jod in Freiheit setzt. Beifügen will ich noch, dass auch das feuchte Nickeloxydulhydrat, wenn mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, bald die Eigenschaft erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, was zu beweisen scheint, dass unter diesen Umständen kleine Mengen von Ni_2O_3 gebildet werden.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass das Verhalten des Sauerstoffs zum Nickel demjenigen zum Blei sehr ähnlich ist, wesshalb ich auch geneigt sein muss, die an ersterm Metalle stattfindenden Oxydationsvorgänge eben so wie diejenigen zu deuten, welche sich auf das Blei beziehen. Ich nehme daher an, dass beim Zusammentreffen des Nickels odar seines basischen Oxyds mit Wasserstoffsuperoxyd das Θ dieser Verbindung in Θ übergeführt werde und desshalb beide Substanzen zu Ni_2O_3 sich oxydiren. Da letzteres ein Ozonid ist, so wirkt es unmittelbar nach seiner Bildung auf das noch vorhandene antozonidische HO_2 zersetzend ein, wobei es selbst Sauerstoff verliert, ohne jedoch gänzlich zu Oxydul reducirt zu werden, wie ein ähnliches Verhalten auch das Bleisuperoxyd gegen HO_2 zeigt.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Metalles und Wassers auf neutralen Sauerstoff findet Polarisation dieses Elementes statt, in Folge deren die Superoxyde des Nickels und Wasserstoffs gebildet werden, welche aber in der vorhin erwähnten Weise gegenseitig sich wieder desoxydiren. Bei diesem Anlasse darf ich nicht unterlassen an die schon früher von mir ermittelte Thatsache zu erinnern, dass beim Schütteln von Nickelamalgam und Wasser mit gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden, was die unter den erwähnten Umständen erfolgende Polarisation des Sauerstoffs und somit auch die Oxydation des Nickels ausser Zweifel stellt.

Kaum wird es noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass ich weder dem Nickel noch seinem Oxydul als solchen die Fähigkeit zuschreibe, das Wasserstoffsuperoxyd

zu katalysiren; sie bringen diese Wirkung nur mittelbar hervor, insofern sie mit HO_2 das ozonidische Nickelsuperoxyd erzeugen, welches allein die in Rede stehende Zerlegung bewerkstelligt.

V.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Kobalt.

Ich will diese Mittheilung gleich mit der allgemeinen Angabe beginnen, dass der Sauerstoff zum Kobalt wie zum Nickel sich verhält. Freier ozonisirter Sauerstoff oxydirt das Metall unmittelbar zu Superoxyd, was jedoch ebenfalls langsam geschieht. Ungleich rascher erfolgt diese Oxydation durch das in den Hypochloriten gebundene Θ, wie daraus erhellt, dass ein in die wässrige Lösung eines solchen Salzes gelegtes Stück Kobalt in kurzer Zeit mit einer schwarzen Hülle sich überzieht, welche nichts anderes als Co_2O_3 ist. Wie das metallische Kobalt, wird auch dessen Oxydulhydrat durch den freien ozonisirten Sauerstoff zu Superoxyd oxydirt, durch Oxyd-Oxydul hindurch gehend, wie daraus zu ersehen ist, dass das rosenrothe Hydrat erst gebräunt, dann schwarz wird, und längst bekannt ist, dass die gelösten Hypochlorite das gleiche Oxydul rasch in Superoxyd überführen.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird durch das Kobalt um ein Merkliches lebhafter zersetzt, als durch das Nickel, und Thénard hielt dafür, dass jenes Metall hierbei nicht oxydirt werde, was ich ebenfalls in Abrede stellen muss; denn legt man ein glänzendes Stück Kobalt in HO_2, so wird dasselbe nach einiger Zeit matt erscheinen und mit einer bräunlichen Hülle umgeben sein, welche gegen HO_2 gleichgültig sich verhält und den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen vermag.

Feuchtes Kobaltsuperoxyd, wie es bei der Einwirkung der gelösten Hypochlorite auf metallisches Kobalt erhalten wird, mit *einer gehörigen Menge* Wasserstoffsuperoxyd übergossen, *reducirt sich rasch zu* einem braunen Oxyde, wel-

ches ohne Wirkung auf HO_2 ist, aber ebenfalls den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Stärkste bläut. Auch das rothe Kobaltoxydulhydrat zerlegt das Wasserstoffsuperoxyd unter ziemlich lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas, wobei es sehr rasch in ein gelbbraunes Oxyd übergeführt wird, welches HO_2 unzersetzt lässt und den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag.

Wie vom Nickel wird auch vom Kobalt behauptet, dass es bei gewöhnlicher Temperatur vom gewöhnlichen Sauerstoff auch bei Anwesenheit von Wasser nicht im Mindesten oxydirt werde, welche Annahme ebenfalls irrig ist, wie daraus erhellt, dass das Metall, längere Zeit mit neutralem Sauerstoff und Wasser in Berührung gestanden, in angesäuertem Jodkaliumkleister sich tief bläut, welche Reaction beweist, dass das Kobalt von einem Oxyd umhüllt ist, das unter Mitwirkung einer Säure Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden vermag. Feuchtes Kobaltoxydulhydrat, mit gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, erlangt sehr rasch das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, und bekannt ist, dass unter den erwähnten Umständen die rothe Farbe des Hydrats allmählich in eine gelbbraune übergeht. Es lässt sich wohl kaum daran zweifeln, dass trotz ihrer so verschiedenen Bildungsweise alle die erwähnten bräunlichen Oxyde nichts anderes sind, als Verbindungen von CoO und Co_2O_3.

Dass ich mir die in voranstehender Mittheilung besprochenen Oxydations- und Desoxydationsvorgänge eben so erkäre, wie diejenigen, welche sich auf das Blei, Nickel und Thallium beziehen, brauche ich kaum ausdrücklich zu bemerken, wesshalb auch jede weitere Erörterung dieses Gegenstandes überflüssig wäre; daran muss ich aber noch erinnern, dass auch beim Schütteln des Kobaltamalgams mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd gebildet, also O chemisch polarisirt wird.

VI.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Wismuth.

Wie zum Blei, Nickel u. s. w., so verhält sich der Sauerstoff auch zu dem Wismuth, mit dem Unterschied jedoch, dass er dasselbe ungleich langsamer als die vorhin erwähnten Metalle oxydirt. Blankes Wismuth muss längere Zeit der Einwirkung des freien ozonisirten Sauerstoffs ausgesetzt sein, bevor dessen Oberfläche deutlich gebräunt (durch BiO_5) erscheint, und beinahe eben so langsam wirken die Lösungen der Hypochlorite auf das Metall ein, unter welchen Umständen jedoch das Wismuthoxydhydrat etwas rascher oxydirt wird.

Wie schon Thénard beobachtet hat, wird das Wasserstoffsuperoxyd vom Metall nur äusserst langsam unter Sauerstoffentbindung zerlegt, wobei es sich mit einer sehr dünnen bräunlichen Hülle bedeckt, welche gegen HO_2 wirkungslos ist und aus einem Oxyde besteht, das den angesäuerten Jodkaliumkleister noch deutlich zu bläuen vermag. Auch wird HO_2 durch das Wismuthoxydhydrat zersetzt unter merklicher Entbindung von Sauerstoffgas und Bildung eines gelblichen Oxyds, welches keine zersetzende Wirkung auf HO_2 hervorbringt, jedoch den angesäuerten Jodkaliumkleister ebenfalls bläut.

Das Wismuthsuperoxyd (Wismuthsäure) wirkt anfänglich ziemlich lebhaft zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein, verliert aber nach und nach diese Wirksamkeit und lässt ein Oxyd zurück, welches, wie das vorige, den angesäuerten Jodkaliumkleister tief und rasch bläut. Alle diese gegen HO_2 unthätigen, mehr oder minder gefärbten Oxyde können als Verbindungen von BiO_3 mit BiO_5 betrachtet werden. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass das Wismuth in Berührung mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff sehr langsam oxydirt, und hierbei ebenfalls ein Oxyd gebildet werde, gleichgültig gegen HO_2 und fähig, den angesäuerten Kleister zu bläuen.

VII.

Ueber einige neue höchst empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Schon vor Jahren zeigte ich, dass zu den empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd die gelösten Eisenoxydulsalze und der Bleiessig in Verbindung mit dem Jodkaliumkleister gehören, welcher bei Anwesenheit kleiner Mengen dieser Salze durch Wasser, das nur 1 Milliontel HO_2 enthält, noch auf das Deutlichste gebläut wird. Seither habe ich gefunden, dass die Hydrate der basischen Oxyde des Nickel, Kobalt, Wismuth und Blei, nachdem sie einige Augenblicke mit solchem HO_2-haltigen Wasser in Berührung gestanden, das Vermögen zeigen, den angesäuerten Jodkaliumkleister noch augenfälligst zu bläuen. Wie aus den voranstehenden Mittheilungen erhellt, liegt der Grund dieser Reaction in der Eigenschaft der vorhin genannten Oxyde, das Θ des Wasserstoffsuperoxyds in Θ umzukehren, um mit diesem Θ Verbindungen zu bilden, welche unter der Mitwirkung einer Säure Sauerstoff an das Metall des Jodsalzes abgeben und dadurch Jod frei machen.

Um in bequemster Weise mit Hülfe der erwähnten Reagentien kleine Mengen HO_2 im Wasser nachzuweisen, verfahre ich so, dass ich 1 oder 2 Tropfen der Lösung eines Nickel-, Kobalt-, Wismuth- oder Bleisalzes in die auf HO_2 zu prüfende Flüssigkeit einführe, dann zur Fällung der Salzbasis einige Tropfen Kalilösung zufüge, hierauf einigen verdünnten Jodkaliumkleister beimische und endlich Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure zusetze, unter welchen Umständen sofort eine augenfällige Bläuung des Gemisches eintritt, wenn in demselben auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sind. Schüttelt man z. B. 100 Grm. destillirtes Wasser mit 200 Grm. amalgamirten Zinkspähnen nur einige Secunden lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so werden die genannten Reagentien in dem abfiltrirten Wasser das unter diesen Umständen in so kleiner Menge gebildete Wasser*stoffsuperoxyd* doch noch auf das Deutlichste durch die ein*tretende Bläuung* anzeigen.

XI.

Notizen.

1) Aluminium-Fabrication.

Basset giebt im Genie industriel Juli 1864 ein Verfahren an, das Aluminium ohne Anwendung von Natrium, mittelst Zink zu gewinnen.

Wenn man Chloraluminium-Natrium bei 250—300° mit Zink behandelt, so bildet sich Chlorzink und Aluminium. Letzteres löst sich im überschüssigen Zink auf und bildet dann eine flüssige Legirung, während das entstandene Chlor zink-Chlornatrium allmählich teigig und zuletzt fest wird. Erhöht man die Temperatur, so schmilzt die Masse wieder, das Zink reducirt einen neuen Antheil Chloraluminium und das Zink wird reicher an Aluminium.

Auf diese Thatsachen gründet sich folgendes Verfahren zur Aluminiumgewinnung. Man bringt 1 Aeq. Chloraluminium-Natrium zum Schmelzen und setzt, nachdem die Salzsäuredämpfe entwichen sind, 4 Aeq. gekörntes oder pulverförmiges Zink hinzu. Das Zink schmilzt rasch und beim Umrühren verdickt sich die Masse der Chloride. Diese letztere, aus Chloraluminium, Chlornatrium und Chlorzink bestehend, wird in einem Ofen oder Tiegel erhitzt und die bei der ersten Operation erhaltene Legirung darunter gebracht. Man erhitzt zum lebhaften Rothglühen und erhält diese Temperatur eine Stunde lang. Dann rührt man die geschmolzene Masse mit einem eisernen Haken um und sticht nach dem Erstarren die entstandene Legirung, aus Aluminium und Zink in nahe gleichem Verhältniss ab. Wenn man diese Legirung unter Chloraluminium-Natrium, welches der ersten Operation unterworfen worden ist, umschmilzt, so liefert sie Aluminium das nur noch einige Procente Zink enthält, die aber verschwinden, wenn man das Metall nochmals unter Chloraluminium-Natrium, welches mit ein wenig Flussspath gemengt ist, schmilzt, wobei aber die Temperatur bis zur Weissglühhitze gesteigert und bis zum *Aufhören der Zinkdämpfe* unterhalten werden muss. Das

erhaltene Aluminium ist rein, wenn das Zink keine fremden Metalle enthielt. Wenn das Zink oder das Chloraluminium Eisen enthält, kann man die Legirung vor der zweiten Operation mit verdünnter Schwefelsäure behandeln. Der unauflösliche Rückstand wird nach dem Waschen geschmolzen; man bringt zu diesem Zwecke abwechselnd eine Schicht desselben und eine Schicht Flussspath oder Kryolith und einige Procente Chloraluminum-Natrium (um die Schmelzung zu befördern) in einen Tiegel.

---

2) Die Legirungen des Silbers mit Zink.

Zunächst in wissenschaftlicher Absicht, demnächst aber auch mit Bezug auf eine etwaige Anwendung im Münzwesen hat E. Peligot (Compt. rend. t. LVIII, 645) einige Untersuchungen über die Legirungen des Zinks mit Silber und mit Silber und Kupfer angestellt.

Der Verf. schmolz Silber oder dessen Legirung mit Kupfer in einem Tiegel und trug die bestimmte Menge Zink in Papier gewickelt ein, rührte mit einem Eisenstab um und goss in das vorher erhitzte vertical gestellte Barrenmodell aus. Da sich ein wenig Zink verflüchtigt, muss man etwas mehr als berechnet nehmen.

Die gewonnenen Barren, von der Form deren des Münzsilbers, 13 Centim. lang, 14 Centim. breit, wurden der Länge nach in zwei gleiche Theile geschnitten und der eine davon nachher ununterbrochen bis zu 58 Centim. Länge und 5 Millim. Dicke bei 7 Centim. Breite ausgewalzt. Sie rissen in keiner Weise.

Sowohl von der Silber-Zink-, als von der Silber-Kupfer-Zink-Legirung wurden dreierlei Legirungen angefertigt, welche 1) dem Gehalt der in Frankreich üblichen Münzen 2) dem der Schmucksachen ersten und 3) dem der Schmucksachen zweiten Ranges entsprechen. Die Untersuchung auf den Feingehalt derselben ergab folgendes *Resultat*

Legirungen aus Zink u. Silber.

		Gefunden.					
	1.						
Ag	900	904,9	903,6	904,7	904,7	903,8	905
Zn	100	—	—	—	—	—	
	2.						
Ag	950	951,4	952,4	952	951,8	951,7	951,9
Zn	50	—	—	—	—	—	—
	3.						
Ag	800	800,8	800,8	800,3	801,6	801	800,8
Zn	200	—	—	—	—	—	—

Legirungen aus Silber, Zink u. Kupfer.

		Gefunden.					
	900	902,6	901,9	902,8	903	901	902,1
Zn	50	—	—	—	—	—	—
Cu	50	—	—	—	—	—	—
	835	837,7	837,2	837,2	837,7	837,5	837,7
Zn	72	—	—	—	—	—	—
Cu	93	—	—	—	—	—	—
	800	805,8	804,8	805,8	804,8	804,8	802,3
Zn	100	—	—	—	—	—	—
Cu	100	—	—	—	—	—	—

Die Legirungen besitzen demnach eine bedeutende Gleichartigkeit und die vorhandenen Abweichungen rühren hauptsächlich von der Ungewohnheit in der Wahl des Zinküberschusses und häufig von der Anwendung alter umgeschmolzener Waare her.

Sie haben eine schöne weisse Farbe und besonders die von $\frac{835}{1000}$, welche Kupfer und Zink enthält, ist so weiss wie das jetzige Münzsilber von $\frac{900}{1000}$. Auch die von $\frac{800}{1000}$ der drei Metalle ist schöner als die jetzige zu $\frac{800}{1000}$.

Die blos aus Silber und Zink bestehenden haben einen etwas gelberen Ton als reines Silber.

Alle schmolzen merklich leichter als die Legirungen aus Kupfer und Silber; sie sind sehr klangvoll, elastisch und erhalten, wenn sie durch zu langes Walzen brüchig geworden, beim Glühen sofort eine grosse Hämmerbarkeit wieder.

Die Legirungen, welche gleiche Aequivalente Silber und Zink und 2 Aeq. Ag auf 1 Aeq. Zn enthalten, sind ziemlich hämmerbar, die aus $AgZn_2$ und Ag_2Zn_3 bestehenden zu brüchig.

Wenn man, um neue Münzen zu machen, die alten benutzen will, dürfte die Anwendung des Zinkzusatzes grosse Vortheile darbieten. Abgerechnet die Geldersparniss (ohne dem Werth der Münze merkbar Eintrag zu thun) bewirkt der Zinkzusatz eben so schöne, homogene, und weit haltbarere Stücke. *Denn dieselben* schwärzen sich durch den *Schwefelwasserstoff viel weniger* als die kupferhaltigen, ja

die Legirung von 800 Siber und 200 Zink bleibt selbst in Schwefelalkalilösungen blank und weiss. Von Säuren werden sie zwar angegriffen, aber sie bekommen natürlich keinen grünen Ueberzug.

---

3) Quantitative Bestimmung des Kobalts.

Salvétat (Compt. rend. t. LIX, 292) hat gefunden, dass sich das bekannte Thénard's Blau sehr gut zur quantitativen Bestimmung des Kobalts eignet. Es enthält diese Thonerdeverbindung das Kobalt als Oxydul und es genügt daher zur genauen Bestimmung des Kobalts, nachdem man es nach den gewöhnlichen Methoden getrennt hat, dasselbe mit einer gewogenen Menge Thonerde oder eines Thonerdesalzes zu glühen, dessen Glührückstand bekannt ist. Die Zunahme des Gewichts repräsentirt die Menge des Kobalts in Form von Kobaltoxydul.

Schwefelsaure Thonerde eignet sich zu dieser Bestimmung sehr gut; wendet man Thonerdehydrat an, so muss man das Gemisch von Thonerde und Kobaltoxydul mit einer Säure, z. B. Salpetersäure, behandeln, um das Kobalt zu lösen, die Lösung im tarirten Platintiegel langsam eindampfen und den Rückstand alsdann einem starken Feuer aussetzen; er zeigt eine lebhaft blaue Farbe und keine schwarzen Punkte. Die Thonerde muss aber in grossem Ueberschuss, ungefähr das 4fache vom Gewicht des Kobalts angewendet werden.

Bedient man sich der schwefelsauren Thonerde, so setzt man einige Tropfen schwach angesäuertes Wasser zu, um die Lösung zu bewirken.

Dieses Verfahren ist nach dem Verf. sehr genau und viel bequemer, als die bisher übliche Reduction des Kobaltoxyduls durch Wasserstoff.

XII.

Die Glycolinsäure.

Von

Dr. **Siegfried Friedländer,**
Privatdocent in Breslau.

Löwig's Untersuchungen über die Einwirkung des Natriumamalgam auf Oxalsäureäthyläther*) hatten denselben zu der interessanten Entdeckung der Desoxalsäure und Glycoläpfelsäure geführt und durch die Bildung der Traubensäure aus der ersteren die engen Beziehungen der Oxalsäure zu den Fruchtsäuren, welche Löwig schon früher veranlasst hatten, die Fruchtsäuren als Paarlinge der Oxalsäure zu betrachten, von Neuem ins hellste Licht gestellt. Bei diesen Untersuchungen hatte Löwig das Natriumamalgam auf den verdünnten Oxalsäureäther einwirken lassen. Auf seine Aufforderung nahm ich desshalb diese Versuche in der Art auf, dass der Oxalsäureäther mit absolutem Alkohol verdünnt angewendet wurde und erhielt dadurch vornehmlich eine neue Säure, welcher ich den Namen *„Glycolinsäure"* beilegte.

Es wurde nämlich Oxalsäureäther mit seinem dreifachen Gewicht frisch bereiteten, absoluten Alkohol verdünnt und in einer Flasche mit wenig Natriumamalgam geschüttelt; das Amalgam zertheilte sich sofort und das Quecksilber schied sich unter Wärmeentwickelung, welche aber durch Eintauchen der Schüttelflasche in kaltes Wasser möglichst beschränkt werden muss, aus, ohne dass die geringste Gasentwickelung stattfand.

Die Aethermischung selbst färbte sich milchig und wurde, da das Natriumamalgam nach seiner Zersetzung immer wieder in kleinen Portionen erneuert wurde, später grau, nahm auch an Consistenz zu, bis sie ganz dickflüssig wie Syrup war. Von diesem Punkte ab, der vielleicht die

*) Jahresber. d. schles. Gesellsch. 1861. Heft 1. Dies. Journ. *LXXXIII, 129; LXXXIV, 1.*

vollständige Zersetzung des Oxaläthers zu Desoxaläther bezeichnete, wirkte das Amalgam langsamer ein; die Masse wurde sogar anfangs wieder dünnflüssiger, bis sie später fortdauernd consistenter wurde und bei Beendigung der Einwirkung das Ansehen einer festen grauen Salbe hatte.

In diesem Zustande blieb das Gemisch über Nacht stehen. Diese Verzögerung ist unbedingt von grossem Einfluss auf die Bildung der neuen Producte, da ein später angestellter Versuch, bei welchem die Masse unmittelbar nach der Einwirkung des Amalgams mit Aether behandelt wurde, ganz verschiedene in einer anderen Abhandlung zu beschreibende Resultate gab.

Am folgenden Tage wurde die erhaltene Substanz mit Aether behandelt; das ganze Gemisch mit Wasser geschüttelt, wodurch sich die gelb gefärbte ätherische Lösung unter Bildung eines zusammenhängenden, dicken, grauen, schmierigen Niederschlages ausschied, und die Lösung selbst mit Wasser behandelt, bis sie farblos war.

Der Aether wurde im Wasserbade zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Es schied sich kein Desoxaläther aus; weisse unkrystallinische Flittern durchsetzten die Flüssigkeit, und als sie abfiltrirt waren und das Verdunsten fortgesetzt wurde, blieben nur wenige Tropfen eines gelben, geschmacklosen Oeles zurück, welches den specifischen Geruch des Zimmtöls besass, beim Erhitzen zu kochen anfing und später mit hell leuchtender, stark russender Flamme ohne Rückstand verbrannte, dessen Menge aber zu gering war, als dass seine Zusammensetzung durch Analyse hätte festgestellt werden können; es liess sich desshalb auch nicht feststellen, ob nicht ein ätherisches Oel in diesem Falle gebildet worden war.

Der aus der ätherischen Lösung mit Wasser gefällte Rückstand wurde mit wenig Wasser behandelt, wodurch eine stark gelb gefärbte, alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten wurde, während fast nur oxalsaures Natron ungelöst blieb. Die Lösung wurde abgegossen und mit Alkohol *versetzt. Die* ölige Flüssigkeit, welche sich in Folge dessen *sofort ausschied* und in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei

erstarrte, bestand fast nur aus kohlensaurem Natron; die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und im Wasserbade eingedampft.

Es schied sich zuerst eine grosse Menge rosenkranzähnlich zusammenhängender fester Kugeln aus, welche gelblich gefärbt, sehr hart waren und im Innern concentrisch strahlige Structur zeigten. Sie bildeten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Form von Tropfen, die nach kurzer Zeit erstarrten und zu Boden fielen. Die Analyse derselben ergab, dass sie der Hauptmasse nach oxalsaures Natron in wechselnden Mengen enthielten (87—93 p.C.), diesem waren geringe Mengen kohlensauren Natrons (2 bis 5 p.C.) und organische Substanzen beigemengt.

Sobald die Flüssigkeit bis zur Krystallhaut abgedampft war, wurde sie nochmals mit Weingeist versetzt, von dem auch dieses Mal sich abscheidendem kohlensauren Natron abgegossen und zur Krystallisation verdampft. Es bildeten sich sternförmig gruppirte, strahlige Krystallmassen, die durch anhängende gelb gefärbte syrupdicke Substanz und ausserdem durch ein anderes Salz verunreinigt waren, welches warzige Efflorescenzen bildete, aber in zu geringer Menge anwesend war, um von den Unreinigkeiten getrennt und weiter analysirt werden zu können. Da es aber ebenso wie die syrupdicke Substanz in Alkohol von 90 p.C., der das andere Salz in nur sehr geringer Menge auflöst, leicht löslich ist, so war es nicht schwer, durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren das ersterwähnte Salz vollständig rein zu erhalten. Dieses Salz ist das „glycolinsaure Natron".

Glycolinsaures Natron.

Das glycolinsaure Natron krystallirt in schönen durchsichtigen Nadeln und Säulchen, welche dem Anschein nach dem zwei- und eingliedrigen System angehören und stets sternförmig gruppirt sind, so dass selbst sehr kleine Mengen durch die Krystallisation sofort zu erkennen sind. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier gepresst, bis sie an dieses *Nichts mehr abgaben, und* dann zur Bestimmung des *Krystallwassers bei 100 und 110°* im Luftbade getrocknet;

ohne zu schmelzen gaben sie bei 100° alles Krystallwasser ab und zwar verloren sie 13,27 p.C. und 13,42 p.C. Wasser.

Das Salz ist vollkommen luftbeständig, verwittert weder über Schwefelsäure, noch zerfliesst es selbst in sehr feuchter Luft. Wird das wasserfreie Salz über 150° erhitzt, so schmilzt es zu einer glasigen Masse, welche sich bei weiterem Erhitzen unter Aufblähen bräunt und endlich unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle und kohlensauren Natrons verbrennt.

In Wasser ist das Salz sehr löslich und zwar in heissem löslicher als in kaltem; bei 18° C. löst 1 Theil Wasser 1,3 Th. wasserfreies und 1,5 Th. krystallisirtes Salz; in verdünntem Alkohol ist es schwer löslich, in wasserfreiem fast ganz unlöslich.

Zur Bestimmung des Natrongehaltes wurde das Salz im Platintiegel geglüht. Der Rückstand war reines kohlensaures Natron und zwar bei zwei Analysen 27,10 und 27,21 p.C. Natron, daraus berechnet sich das Atomgewicht der mit dem Natron verbundenen Säure, wenn wir annehmen, dass ein Atom Natrium in dieser durch ein Atom Wasserstoff substituirt ist, auf 92,39 resp. 91,93.

Bei drei organischen Elementaranalysen, welche demnächst gemacht wurden, wurde in den ersten beiden Fällen das Salz in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt; um aber darüber Gewissheit zu haben, dass das Salz auch wirklich als kohlensaures zurückblieb, wurde beim dritten Mal die Substanz im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt und das kohlensaure Natron besonders gewogen. Bei der Berechnung der Resultate wurde dann natürlich die von dem Natron zurückgehaltene Kohlensäure der durch die Gewichtsvermehrung des Kaliapparats gefundenen zuaddirt.

Es enthielten:

0,4890 Grm. Substanz 3,28 p.C. Wasserstoff und 21,04 p.C. Kohlenstoff.

0,2665 Grm. Substanz 3,39 p.C. Wasserstoff und 21,09 p.C. Kohlenstoff.

0,2260 Grm. Substanz 3,18 p.C. Wasserstoff, 21,36 p.C. Kohlenstoff und 27,21 Natron.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für das wasserfreie Natronsalz die Formel $\overline{C}_2\left\{\begin{matrix}H_3\\Na\end{matrix}\right\}\overline{O}_4$ oder dualistisch geschrieben $NaO, C_4H_3O_7$; es enthält nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.			
Na	23	20,17	20,10	—	—	20,19
$\overline{C}_2$	24	21,05	—	21,04	21,09	21,36
H_3	3	2,63	—	3,28	3,39	3,18
$\overline{O}_4$	64	56,15				
	114	100,00				

Das wasserhaltige Salz entspricht der Formel $\overline{C}_2\left\{\begin{matrix}H_3\\Na\end{matrix}\right\}\overline{O}_4 + H_2\overline{O}$ und enthält 13,63 p.C. (gefunden 13,27, 13,42 p.C.) Krystallwasser.

Die mit dem Natron verbundene Säure würde daher als einbasische Säure betrachtet die Formel $\overline{C}_2H_4\overline{O}_4 = HO, C_4H_3O_7$ haben. Eine eben so zusammengesetzte Säure haben Duppa und Perkin bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Dibromessigsäure erhalten und Glyoxylsäure genannt*). Da aber an den bezeichneten Stellen nur die Formel, Nichts über die Eigenschaften der Säure angeführt ist, die Identität beider sich also nicht feststellen lässt, so habe ich für die von mir dargestellte Säure den Namen *„Glycolinsäure"* gewählt, um durch den Namen die verwandtschaftliche Stellung zur Glykolsäure anzudeuten. Den Namen Glyoxylsäure habe ich auch vorläufig desshalb nicht acceptirt, weil Debus mit diesem Namen die durch Oxydation des Glykols erhaltene Säure**), welche mit der hier beschriebenen keine Aehnlichkeit hat, und für welche er die Formel $C_4H_2O_6$ aufstellt, belegt, und ihn auch in seiner letzten darüber veröffentlichten Abhandlung***) beibehalten hat, obgleich Kekulé den Namen „Glyoxalsäure" für sie vorschlug.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 24. Dies. Journ. LXXVIII, 341.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 316. Dies. Journ. LXXVIII, 116.

***) Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVI, 129. Dies. Journ. XC, 230.

Glycolinsäure.

Die Glycolinsäure wurde aus dem Natronsalze dadurch dargestellt, dass dasselbe in der möglichst kleinen Menge verdünnten Alkohols gelöst und dazu eine Lösung von Oxalsäure in absolutem Alkohol gesetzt wurde. Die Lösung wurde vom oxalsauren Natron abfiltrirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft und vielmals in absolutem Alkohol gelöst, um etwa überschüssiges Natronsalz zu entfernen. Die Säure krystallisirte dann über Schwefelsäure zu einer strahligen Masse, die zwischen Fliesspapier getrocknet ein weisses krystallinisches Pulver gab, welches aus der Luft Wasser anzog und nach längerem Stehen zerfloss; die über Schwefelsäure getrocknete Säure verlor bei 100° 47,05 p.C. resp. 47,30 p.C. Krystallwasser. Beim Erwärmen waren die Krystalle zuerst geschmolzen und bildeten nach vollständigem Trocknen eine dichte, zähe, durchsichtige, etwas gelblich gefärbte Masse, welche auch nach völligem Erkalten und längerem Stehen keine krystallinische Structur annahm, an der Luft durch Wasseranziehung zerfloss und aus dieser Lösung durch Trocknen über Schwefelsäure wieder krystallisirt erhalten werden konnte.

Zur organischen Elementaranalyse wurde die getrocknete Säure im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt und folgende Resultate gefunden:

0,2535 Säure enthielten 26,03 p.C. Kohlenstoff und 4,61 p.C. Wasserstoff.

0,3425 Säure enthielten 26,04 p.C. Kohlenstoff und 4,55 p.C. Wasserstoff.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_2H_4O_4 = HO, C_4O_3H_7$ oder:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_2	24	26,09	26,03	26,04
H_4	4	4,35	4,61	4,55
O_4	64	69,56	—	—
	92	100,00		

Die krystallisirte Säure enthält $4\frac{1}{2}\ H_2O$ und besteht

aus 53,18 p.C. Säure und 46,82 p.C. Wasser (gefunden wurden 47,05 und 47,32 p.C.)

Die krystallisirte Säure bildet also ein weisses krystallinisches Pulver, welches einen angenehmen, stark sauren, der Weinsäure ähnlichen Geschmack besitzt und beim Genusse die Zähne stumpf macht. In Wasser und Weingeist ist sie sehr leicht löslich. Mit den Basen verbindet sie sich zu Salzen, welche alle in Wasser leicht löslich sind, mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbersalzes, in deren concentrirten Lösungen glycolinsaure Salze einen Niederschlag erzeugen. Die bis jetzt dargestellten Salze sind alle neutral; die Versuche, saure Salze zu erzeugen, welche ich mit dem Natron- und Barytsalz der Art darstellte, dass ich zu dem neutralen Salze die zur Bildung eines sauren Salzes nöthige Säure zusetzte und krystallisiren liess, misslangen alle; es krystallisirte immer das neutrale Salz, während die freie Säure in der Mutterlauge zurückblieb. Es lässt sich demnach vorläufig für die Säure nur die typische Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_3\\H\end{matrix}\right\}O$ mit Sicherheit feststellen. Trotz der einbasischen Natur der Säure gestattete es aber ihre Darstellungsweise sie als dreiatomige Säure der Gruppe $\left.\begin{matrix}C_n\overset{'''}{H}_{2n-3}O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ zu betrachten und sie als die der Glycerinsäure, welche auch einbasisch ist, vorangehende Säure zu gruppiren, welche dann zu Essig- und Glycolsäure in demselben Verhältnisse stehen würde, wie die Glycerinsäure zur Propion- und Milchsäure; nämlich:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, Essigsäure, entspr. $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, Propionsäure,

$\left.\begin{matrix}C_2\overset{''}{H}_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Glycolsäure, „ $\left.\begin{matrix}C_3\overset{''}{H}_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Milchsäure,

$\left.\begin{matrix}C_2\overset{'''}{H}O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, Glycolins., „ $\left.\begin{matrix}C_3\overset{'''}{H}_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, Glycerinsäure.

Von starken Mineralsäuren wird die Glycolinsäure nur schwer angegriffen; concentrirte Schwefelsäure ist auf sie ohne Einwirkung, *selbst bei 100°* tritt keine sichtliche Veränderung *ein, erst bei höherer* Temperatur wird sie ge-

bräunt und verkohlt zuletzt. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch ein, von verdünnter wird sie erst beim Kochen angegriffen und ohne bemerkbare Gasentwickelung in Oxalsäure verwandelt.

Wird die Säure vorsichtig in einem Glasröhrchen erhitzt, so schmilzt sie zuerst und stösst dann unter Kochen und leichter Bräunung dicke, weisse, saure Dämpfe aus, welche sich an den kalten Stellen des Röhrchens condensiren, aber keine unveränderte Säure zu enthalten scheinen; wenigstens bildeten sich beim Zusatz einiger Tropfen Natronlauge nicht die charakteristischen Krystalle des Natronsalzes; zuletzt bleibt eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurück.

Glycolinsaures Kali.

Das Kalisalz wurde aus dem Barytsalz durch Zusatz von schwefelsaurem Kali bis zur vollständigen Zersetzung dargestellt. Es bildet beim Abdampfen krystallinische Krusten, welche an der Luft nach einiger Zeit zerfliessen und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet waren. Bei weiterem Trocknen im Luftbade verlor das Salz 12,25 p.C. Wasser und ergab nach dem Verbrennen einen Rückstand, welcher 36,40 p.C. Kali entsprach. Nach der Formel $KO,C_4H_3O_7 + 2\,aq. = \left.\begin{matrix}C_2\overset{''}{H}O\\H_2K\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O$ würde es 36,25 p.C. Kali und 12,14 p.C. Wasser enthalten.

Glycolinsaurer Kalk.

Das Kalksalz wurde durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensauren Kalk in freier Säure dargestellt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte es nach dem Abdampfen als ein Haufwerk nadelförmiger, moosartig gruppirter, undurchsichtiger Krystalle von atlasartigem Glanze. Im Luftbade getrocknet verloren sie, ohne vorher zu schmelzen, 53,81 p.C. Wasser. Bei weiterem Erhitzen bläht sich das Salz ausserordentlich stark auf und verbrennt endlich unter *Zurücklassung* einer leicht verbrennlichen Kohle. Es ergab *bei der Analyse* 25,37 p.C. Kalk. Nach der Formel

$CaO, C_4H_3O_7 + 14\ aq. = \left.\begin{matrix}C_2H\Theta \\ H_2Ca\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 7.H_2\Theta$ würde es 25,22 p.C. Kalk und 53,16 p.C. Wasser haben ergeben müssen.

Glycolinsaurer Baryt.

Das Barytsalz wurde durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in freier Säure dargestellt; nach dem Abdampfen schied sich das Salz in Form eines wasserfreien, weissen, krystallinischen Pulvers aus. Beim Erhitzen bleibt eine selbst in Sauerstoffgas nur mit Mühe zu verbrennende Kohle zurück. Es ergab bei der Analyse 47,94 p.C. Baryt, während die Formel 47,96 p.C. verlangt.

Glycolinsaure Magnesia.

Das Magnesiasalz wurde aus dem Barytsalze durch schwefelsaure Magnesia dargestellt. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln; im wasserfreien Zustande bildet es eine durchsichtige, gummiartige, zähe Masse. Die dargestellte Menge reichte nicht aus, um durch Analyse die Zusammensetzung des Salzes festzustellen.

Glycolinsaures Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd wurde aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit Kupfervitriol dargestellt. Es krystallisirt in der wässrigen Lösung in schönen blaugrünen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche beim Erhitzen im Luftbade schmelzen, nach dem vollständigen Trocknen eine zerflossene, grüne Masse bilden, welche, ebenso wie die Krystalle, begierig Wasser aus der Luft anzieht und zuletzt zerfliesst. Die Wasserbestimmung ergab 22,84 p.C. Wasser.

Das wasserfreie Salz wurde der organischen Elementaranalyse unterworfen, und zu dem Zwecke im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt und die Sauerstoffzuleitung so lange fortgesetzt bis alles Kupfer oxydirt war. Die Analyse ergab einen Gehalt von 19,59 p.C. Kohlenstoff, 2,80 p.C. Wasserstoff und 32,31 p.C. Kupferoxyd. Die Formel $CuO, C_4H_3O_7 = \left.\begin{matrix}C_2H\Theta \\ H_2Cu\end{matrix}\right\}\Theta_3$ würde 32,36 Kupferoxyd, 19,56 *Kohlenstoff und 2,43 Wasserstoff* erfordern.

Das krystallisirte Salz entspricht der Formel:

$CuO, C_4H_3O_7 + 4\,aq. = \left.\begin{matrix} C_2\ddot{H}O \\ H_2Cu \end{matrix}\right\} O_3 + 2.H_2O$ und enthält 22,68 p.C. (gefunden 22,84 p.C.) Wasser.

Glycolinsaures Silberoxyd.

Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von glycolinsaurem Natron eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar; nach kurzer Zeit scheidet sich aber ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich nur in einer grossen Quantität Wasser wieder auflöst. Nimmt man die Lösungen aber so verdünnt, dass kein Niederschlag sich bildet, so scheidet sich, wenn man die Flüssigkeiten der freiwilligen Verdunstung überlässt, das Silbersalz in schönen deutlichen Krystallen aus, die dem Axinit ähnlich dem ein- und eingliedrigen Krystallsystem angehören, im Dunkeln ihre Durchsichtigkeit unverändert beibehalten und im Lichte erst nach langer Zeit sich leicht schwärzen. Sie sind wasserfrei; die wässrige Lösung bleibt selbst noch nach langem Kochen klar.

Schon eine geringe Temperatur reicht hin, die Krystalle auf dem Platinbleche zum Schmelzen zu bringen; unter leichtem Aufblähen verbrennen sie leicht unter Zurücklassung eines zusammenhängenden festen Silberhäufchens.

Die Elementaranalyse des Salzes ergab, dass es 54,32 p.C. Silber, 12,01 p.C. Kohlenstoff und 1,53 p.C. Wasserstoff enthielt, während die Formel 54,27 p.C. Silber, 12,06 p.C. Kohlenstoff und 1,51 p.C. Wasserstoff verlangt.

Die Resultate, welche ich erhielt, als bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf verdünnten Oxalsäureäther das Gemisch bald nach vollendeter Reaction mit Aether behandelt wurde, werde ich in einer späteren Abhandlung veröffentlichen.

Breslau, im Juli 1864.

XIII.

Ueber Tartramid und Tartraminsäure.

Wenn nach K. Grote (Ann. der Chem. und Pharm. CXXX, 202) wässriges Ammoniak und Weinsäureäther in zugeschmolzenen Röhren bei 100° auf einander wirken, so entstehen weinsaures und tartraminsaures Ammoniak. Tartramid bildet sich am leichtesten, wenn trocknes Ammoniak in alkoholische Lösung von Weinsäureäther eingeleitet wird. Es wird durch Umkrystallisiren in schönen, von Pasteur beschriebenen Krystallen erhalten und hat die von Demondesir angegebene Zusammensetzung $C_8H_8O_8N_2$.

Das Tartramid verbindet sich mit Quecksilberoxyd und bildet krystallinische Krusten, die in Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich sind und auf 2 Atome des Amids 3 At. Quecksilber an Stelle von 3H enthalten.

Behandelt man diese Verbindung mit Jodäthyl, so bildet sich Quecksilberäthyljodür und Tartramid. Mit organischen Säuren und mit Silberoxyd verbindet sich das Tartramid nicht.

Der *tartraminsaure Kalk* bildet grosse tetraëdrische Krystalle, $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\H_2\\Ca\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix} + 6\dot{H}$, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Das *Barytsalz* erhält man beim Verdunsten in krystallinischen Krusten, $C_8H_6BaNO_{10} + 8\dot{H}$, die bei 100° die Hälfte, bei 150° den Rest ihres Wassers verlieren.

Das *Bleisalz* zerfällt in neutraler Lösung selbst im Vacuo in ein basisches Salz mit 61,8 p.C. Blei und ein saures unkrystallisirbares.

Durch Fällen mit Ammoniak kann man auch ein Bleisalz mit 68,4 p.C. Blei gewinnen, welches der Formel $C_8H_4Pb_3NO_{10}$ entspricht.

Die freie Tartraminsäure, aus dem Kalksalz durch Oxalsäure, Digestion mit Bleioxyd und Fällen mit Schwefelwasserstoff bereitet, bildet selbst bei niedriger Tempera-

tur verdunstet einen unkrystallisirbaren Syrup, und es bleibt aufzuhellen, ob die von Pasteur beschriebenen Krystalle wirklich Tartraminsäure gewesen sind.

XIV.

Ueber die Azelsäure.

Diese zuletzt von Arppe untersuchte Säure hat auch K. Grote (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 207) als Oxydationsproduct des Ricinusöls durch Salpetersäure dargestellt, nur verfuhr er umgekehrt wie Arppe, indem er das Oel in die erwärmte Säure langsam einfliessen liess. Die nach dem Verdampfen beim Erkalten auskrystallisirende körnige Masse wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und die neutrale Lösung heiss successiv mit Chlorcalcium versetzt. Die ersten Fällungen sind reiner azelsaurer Kalk, die folgenden enthalten auch korksauren. Zersetzt man sie durch Salzsäure, so krystallisirt aus der heissen Lösung zuerst Azelsäure und man kann sie durch Umkrystallisiren rein erhalten. Sie schmilzt bei 106°.

Der Verf. fand genau die Eigenschaften der Azelsäure so wie sie Arppe angegeben hat, nur die Löslichkeit in Wasser anders; nach ihm löst sich 1 Th. Säure in 389 Th. Wasser von 10° C., nach Arppe in 700 Th. von 15° C. In kochendem Wasser löst sie sich in jedem Verhältniss.

Das *Barytsalz* fällt beim Sättigen der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt als körniges wasserfreies Pulver nieder. Dieses löst sich in viel kochendem Wasser und beim Verdunsten scheidet sich das Salz mit 2 Atomen Wasser aus $C_{18}H_{14}Ba_2O_8 + 2\dot{H}$.

Das *Silbersalz* ist nicht, wie Arppe angiebt, wasserfrei, sondern hält bei 100° noch 1 Aeq. Wasser fest bis 150°.

Wird eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammo- mit Chlorcalcium versetzt, so entsteht erst beim Ko-

chen ein Niederschlag, der krystallinisch blättrig und in kaltem wie kochendem Wasser sehr schwer löslich ist.

Ob die Azelsäure mit der Lepargylsäure isomer ist, wagt der Verf. nicht zu sagen, aber die Ipomsäure hat er mit Mayer gleich zusammengesetzt zu $C_{20}H_{18}O_8$, also isomer mit der Brenzölsäure gefunden.

XV.

Verbindungen des Valeraldehyds.

Die Verbindung des Valerals (Amylaldehyds) mit Ammoniak ist der Ausgangspunkt für Untersuchungen geworden, in denen H. Strecker und Jul. Erdmann einige neue Basen entdeckten.

H. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 217) ermittelte zunächst das Verfahren, mittelst dessen am sichersten das schon von Parkinson und Ebersbach beschriebene krystallinische Valeral-Ammoniak darzustellen sei. Wenn man reines Valeral, welches aus chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Fuselöl bereitet, durch kohlensaures Natron von Baldriansäure befreit, an Natronbisulfit gebunden und daraus nach vorgängigem Waschen mit Aether durch Soda und Wasser wieder abgeschieden war, mit concentrirtem wässrigen Ammoniak schüttelt, erstarrt es bald zu einer krystallinischen Masse. Wenn man das rohe nur von Baldriansäure befreite Valeral eben so behandelt, so bilden sich erst nach längerer Zeit farblose grosse Rhomboëder einer wasserhaltigen Verbindung $C_{10}H_{10}O_2 . NH_3 + 14\dot{H}$. Diese werden sehr rasch undurchsichtig, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether und schmelzen leicht, indem sich zwei Schichten bilden. Von diesen ist die untere Wasser, die obere in feinen verzten Krystallnadeln erstarrende die wasserfreie Verbindung

s Valerals mit Ammoniak.

Diese Verbindung verhält sich wie eine leicht zersetzliche Base. Sie löst sich in Säuren und wird durch Ammoniak wieder abgeschieden, wobei sie krystallisirt. Sie ist mit Cholin isomer, aber leichter zersetzbar.

Die salzsaure Verbindung hinterbleibt in blättrigen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Wenn Valeral-Ammoniak mit wässriger Blausäure erwärmt wird, so trübt sich die Lösung milchig und beim Erkalten scheiden sich lange farblose Nadeln einer neuen Base ab. Aus Aether umkrystallisirt besteht sie aus $C_{36}H_{33}N_5$, schmilzt bei 61—62° und erstarrt wieder krystallisirt. Ihre Bildung erklärt sich einfach so:

$$3(C_{10}H_{10}O_2 . NH_3) + 3 . C_2HN = C_{36}H_{33}N_5 + 6\dot{H} + NH_3.$$

Bei Zusatz von Salzsäure zu ihrer ätherischen Lösung scheiden sich sofort farblose glänzende Nadeln $C_{36}H_{33}N_5 . HCl$ aus, die in Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit Salzsäure sich zerlegen, denn verdampft erhält man ein Gemenge von salzsaurem Leucin und Salmiak.

Eine ähnliche Mittelstufe zwischen dem Alanin, dem Endproduct der Wirkung von Blausäure auf das Aldehyd-Ammoniak hat der Bruder des Verf., A. Str., schon früher beobachtet und diese Verbindung hat der Verf. von Neuem untersucht. Er gewann sie durch Verdampfen der Lösungen des Aldehyd-Ammoniaks nebst Blausäure und Ausziehen des braunen Rückstandes mit Aether. Die ätherische Lösung lieferte verdunstet lange farblose Nadeln, die leicht schmolzen, unzersetzt sublimirten und in Wasser, Alkohol und Aether leicht sich lösten. Obwohl von neutraler Reaction, repräsentiren sie eine schwache Base von der Formel $C_{18}H_{15}O_5$, deren Entstehung sich durch die Gleichung $3(C_4H_4O_2, NH_3) + 3 . CyH = C_{18}H_{15}N_5 + NH_3 + 6\dot{H}$ erklärt. Das Freiwerden von Ammoniak, welches mit überschüssiger Blausäure sich vereinigt, hat der Verf. direct nachgewiesen, darum haben wir es gleich oben in die analoge Gleichung für die Verwandlung des Valeralammoniaks unter gleichen Bedingungen eingesetzt.

Diese Base unterscheidet sich also vom Hydrocyanaldin, $C_{18}H_{12}N_4$, welches aus Blausäure und Aldehyd-Ammoniak

in saurer Lösung entsteht, durch den Mehrgehalt von 1 At. Ammoniak.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten, ist leicht in Wasser löslich, scheint sich aber beim Erwärmen zu zersetzen.

Es sind also bis zur Bildung des Alanins zwei Mittelstufen vorhanden, zuerst die oben genannte $C_{18}H_{15}N_5$, dann das daraus durch Ammoniakverlust entstehende Hydrocyanaldin, $C_{18}H_{12}N_4$.

Die neue Base, über welche Jul. Erdmann berichtet (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 211), gewann er durch Erhitzen des Valeral-Ammoniaks oder auch des Valerals in concentrirter Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren bis 130°. Die oben aufschwimmende ölige Schicht wird abgehoben und mit Wasser destillirt, wobei Valeral und Fuselöl sich entfernen. Der Rückstand, welcher die Base enthält, wird mit Wasser gewaschen, die ölige Schicht von oben abgehoben und in concentrirter Salzsäure gelöst. Nach längerem Stehen erhält man Krystallkrusten, die durch wenig Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst eingedampft werden, worauf die salzsaure Verbindung auskrystallisirt. Diese wäscht man mit Aether so lange, bis sie frei von Oel und ganz farblos ist. Sie besteht im Vacuo getrocknet aus $C_{30}H_{34}NO_6Cl$.

Durch Ammoniak zersetzt kann die freie Base aus dem Hydrochlorat mit Aether ausgezogen werden oder sie sammelt sich auf der Oberfläche als fast ungefärbtes Oel von eigenthümlichem stechenden Geruch an. Beim Erwärmen bis 100° und darüber zerlegt sie sich unter Freiwerden von Ammoniak. Spec. Gew. = 0,879 bei 22° C. Sie reagirt stark alkalisch, löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und besteht aus $C_{30}H_{33}NO_6$.

Das Platindoppelsalz, $C_{30}H_{34}NO_6Cl, PtCl_2$, welches aus den alkoholischen Lösungen beider Constituenten als harzartige Masse *niedergeschlagen* wird, krystallisirt aus Weingeist *in gelbrothen Körnern.*

Mit Jodäthyl kann ein äthylirtes nicht krystallisirbares Product erhalten werden.

Da die Base nach der Gleichung

$$3(C_{10}H_{10}O_2.NH_3) - 2.NH_3 = C_{30}H_{33}NO_6$$

entsteht, also dem unbekannten Triamylenoxyd-Ammoniak isomer ist, so bezeichnet sie der Verf. mit dem Namen *Triamylidenoxyd-Ammoniak* und lässt die Wahl zwischen den beiden rationellen Formeln $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\C_{10}H_{10}\\C_{10}H_{10}\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_6\end{matrix}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\C_{10}H_{11}O_2\\C_{10}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}N$,

in beiden Fällen ist es nach Hofmann's Ausdrucksweise eine tertiäre Monoaminbase.

XVI.

Ueber Acetanilid.

Von

C. Greville Williams.

(Journ. of the Chem. Soc. [2.] vol. II. März 1864.)

Acetamid ist einer von den zahlreichen Körpern, welche Gerhardt im Jahre 1852 erhielt, indem er die Anhydride der einbasischen Säuren oder die Chloride ihrer Radicale auf gewisse primäre Monamine wirken liess. Die Reactionen, durch welche dieser Körper gebildet wird, sind ziemlich einfach:

$$C_2H_3OCl + C_6H_7N = C_8H_9NO + HCl,$$

Acetylchlorid. Anilin. Acetanilid.

oder:

$$C_4H_6O_3 + 2(C_6H_7N) = 2(C_8H_9NO) + H_2O.$$

Essigsäure-anhydrid. Anilin. Acetanilid.

Ich habe nun im Beginn des letzten Jahres gefunden, *dass die fragliche* Substanz in beliebiger Quantität und mit *grösster Leichtigkeit* gewonnen werden kann, wenn man

Anilin mit starker Essigsäure cohobirt. Die Zersetzung besteht einfach in der Ausscheidung von Wasser aus dem Salz nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{essigs. Anilin.}}{\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2} = \underset{\text{Acetanilid.}}{\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}} + \text{H}_2\text{O}.$$

Wesshalb aber essigsaures Anilin so leicht entwässert werden sollte — bei Gegenwart von Wasser, ist nicht recht klar.

Siedet man das Product der Reaction mit Wasser und filtrirt die Lösung noch heiss, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in kleinen Krystallen von vollkommener Reinheit aus.

Eine andere Methode besteht darin, die Stoffe einige Zeit zusammen zu sieden und dann zu destilliren, bis das Product anfängt im Halse der Retorte zu erstarren. Wird alsdann die Vorlage gewechselt, so destillirt Acetanilid vollkommen farblos über. Der Hals der Retorte muss sehr heiss gehalten werden, damit das Product beim Erstarren nicht die Retorte verstopft. Bei der Darstellung der Substanz in dieser Weise und darauf folgender Verbrennung derselben mit chromsaurem Bleioxyd, erhielt ich folgende Zahlen:

0,2483 Grm. gaben 0,6506 Kohlensäure und 0,1552 Wasser.

Die Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ erfordert folgende Zahlen:

Experiment:		Berechnet.		
Kohlenstoff	71,46	71,11	C_8	96
Wasserstoff	6,94	6,67	H_9	9
Stickstoff	—	10,37	N	14
Sauerstoff	—	11,85	O	16
		100,00		

Kocht man gleiche Aequivalente gewöhnlichen Essigs und Anilins eine Stunde lang und destillirt darauf, so erhält man eine Quantität des reinen Products, welche an Gewicht der angewandten Säure ungefähr gleich ist.

Ich bin kürzlich von Herrn Perkin benachrichtigt worden, dass Acetanilid bisweilen das rohe Anilin begleitet, welches in grossem Maasstabe nach Béchamp's Process dargestellt wird, besonders wenn die angewandte Säure sehr stark und in grossem Ueberschuss genommen wird.

Acetanilid erscheint entweder als weisse Paraffin ähnliche Masse oder in kleinen farblosen Tafeln, je nachdem es durch Destillation oder durch Krystallisation aus Wasser gewonnen wird. Es hat einen schwachen aber charakteristischen Geruch. Es schmilzt bei 100° C. nach Gerhardt oder bei 101° C. nach meinen Beobachtungen. Die specifische Dichte des geschmolzenen Products fand ich zu 1,099 bei 10,5°.

Es destillirt, wie Gerhardt nachgewiesen hat, ohne Zersetzung. Ich finde den Siedepunkt zu 295° C. bei 755 Mm. Druck.

Ich habe zwei sorgfältige Bestimmungen der Dampfdichte an einem sehr reinen Product gemacht. In Anbetracht des ausserordentlich hohen Siedepunktes der Substanz war es nöthig, den Ballon in einer Atmosphäre von Quecksilberdampf zu erhitzen, wie Deville angerathen hat.

	I.	II.
Gewichtsverlust des Ballons	0,1431 Grm.	0,1412 Grm.
Temperatur des Dampfes	350° C.	350° C.
Temperatur der Luft	16° C.	16° C.
Druck	755 Mm.	766 Mm.
Capacität des Ballons	92 C.C.	92,5 C.C.
Rückständige Luft	0,5 C.C.	0,25 C.C.
Dichte	4,887	4,807

Mittel	Berechnung ($H_2O = 2$ Vol.)
4,847	4,671

Obgleich Acetanilid die Temperatur des siedenden Quecksilbers so gut wie fast jede organische Substanz verträgt, so lässt es doch einen bräunlichen Rückstand im Ballon. Dieser Rückstand löst sich nicht, wenn Acetanilid durch Alkohol entfernt wird. Ebenso ist er unlöslich in Benzol, kann jedoch leicht vermittelst starker Schwefelsäure entfernt werden.

Acetanilid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ätherischen Oelen. Aus einer heissen Lösung in Citronenöl krystallisirt es beim Erkalten in grossen schönen *Nadeln. Die* alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht *gefällt. Es löst* sich sehr leicht in warmer Schwefel- und

Salzsäure. In kalt gehaltener Salpetersäure löst es sich zu Nitranilin. Die Nitroverbindung wird auf Zusatz von Wasser gefällt. Bei hoher Temperatur vermittelst Natrium zersetzt, liefert Acetanilid eine beträchtliche Quantität Anilin und einen kleinen Theil eines basischen Oels von hohem Siedepunkt, welches noch nicht genau untersucht ist. In Folge der Leichtigkeit, mit der Acetanilid jetzt in jeder Quantität dargestellt werden kann, und zwar mit geringen Kosten, wird es ohne Zweifel der Ausgangspunkt zahlreicher Untersuchungen werden.

XVII.

Eine neue Base aus dem Acroleïnammoniak.

Die zuletzt von Hübner und Geuther (s. d. Journ. LXXXI, 103) untersuchte Verbindung des Acroleïns mit Ammoniak ist von diesen Chemikern mit der Formel $C_{12}H_{10}NO_3$ belegt worden. Dr. A. Claus hat dieselbe von Neuem dargestellt und untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 185) und gelangt im Wesentlichen zu derselben Formel, nur mit dem Unterschiede, dass er 1 At. Wasser mehr in der Zusammensetzung der freien Base annimmt.

Die Darstellung bewirkte der Verf. durch Erhitzen des Glycerins mit saurem schwefelsauren Kali und Auffangen des Products in Woulf'schen Flaschen und U-Röhren, die mit wässrigem Ammoniak versehen waren. Die Absorption ist ganz vollständig und die gelbe Flüssigkeit liefert nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks bei Zusatz von Alkohol und Aether ein rothbraunes dickes Oel oder beim Verdampfen der Lösung einen braunrothen amorphen durchscheinenden Körper, der geschmack- und geruchlos und leicht zu hellrothem Pulver zerreiblich ist. Er löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in heissem Weingeist, gar *nicht in Aether und hat die Eigenschaft* einer Base, die

leicht in Säuren löslich mit diesen unkrystallisirbare braune Salze giebt.

Die kalt bereitete salzsaure Auflösung giebt mit überschüssigem Platinchlorid ein amorphes gelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}NO_2PtCl_3$. Daraus folgt, wenn man die Base als Ammoniumoxydbase ansieht, für diese die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_4 = C_{12}H_{10}O_2N.O.\dot{H}$. In dieser sind also 4 At. Wasserstoff durch $C_{12}H_{10}O_2$ vertreten und man hat die Wahl, diese Elementarbestandtheile entweder so zu gruppiren, dass 1 At. Acroleïn, $C_6H_4O_2$, 2 At. H vertritt, dann bleibt für die anderen beiden Wasserstoffatome C_6H_6 übrig, und die Base hat die Formel $\left.\begin{matrix}\ddot{C_6H_4}O_2\\ \ddot{C_6H_6}\end{matrix}\right\}NO,\dot{H}$, oder man kann auch annehmen, dass die erste Einwirkung des Ammoniaks auf Acroleïn, $C_6H_4O_2+NH_3$, die Bildung der Base $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}NO,\dot{H}$ zur Folge hat und mit dieser sich ein zweites Atom Acroleïn vereinigt zu der Base $C_6H_4O_2 . \left.\begin{matrix}C_6H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}NO,\dot{H}$. Die letztere Ansicht verwirft der Verf., weil sie die Bildung des Platindoppelsalzes nicht leicht erklären lässt.

Schon bei 100° beginnt das Acroleïnammoniak Zersetzungen zu erleiden, aber nur unbedeutend. Erhitzt man es über freiem Feuer, so schmilzt es, bläht sich auf, stösst widrige Dämpfe aus und giebt nebst ammoniakalischem Wasser ein gelbliches öliges Destillat, welches auf letzterem schwimmt. In der Retorte hinterbleibt viel poröse glänzende Kohle und die Ausbeute an Oel ist gering. Dieses, mit Wasser gewaschen und für sich rectificirt, giebt bei 95° die ersten Dämpfe, aber die Zersetzung schreitet schnell vor, und das erste Product erhält man nur, weil es mit Wasser- und Ammoniakdämpfen sich verflüchtigt. Dieses Oel ist eine neue Base, die sich einzig aus dem zerstörten Acroleïnammoniak bildet, und die selbst nicht flüchtig ist.

Sie ist ein gelbliches Oel, leichter als Wasser, von unangenehm durchdringendem Geruch, verändert sich schnell *an der Luft*, indem sie dunkler wird, löst sich nur sehr

wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Säuren. Ihre Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, kann man in Nadeln krystallisirt erhalten, und aus ihnen die Base durch Kali als braunes aufschwimmendes Oel.

Die mit Wasser mehrfach gewaschene Base, in Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, gab ein Salz, welches aus Aether-Alkohol mehrmals krystallisirt und dann in wässriger Lösung mit Platinchlorid gefällt wurde. Das Platindoppelsalz krystallisirte man aus heissem Wasser um und erhielt kleine irreguläre Octaëder, die mit regulären von Platinsalmiak ein wenig verunreinigt waren. Dieses Platinsalz hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_8NCl, PtCl_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	22,1—23,2	24,08
H	2,8— 3,34	2,67
N	—	4,68
Pt	33,16—33,46	33,11
Cl		35,46

Daraus folgt für die Base, wenn sie als ein Ammoniumoxydhydrat angesehen wird, die Formel $C_{12}H_8NO, \dot{H}$, und diese ist $= C_{12}H_{11}NO_4 - 2\dot{H}$.

Acrolcïnammoniak.

XVIII.

Leichte Darstellungsmethode für Zinkäthyl. Synthese des Propylens.

Die durch Anwendung einer Legirung von Zink mit Natrium an Stelle des reinen Zinks schon sehr erleichterte Darstellung des Zinkäthyls haben P. Alexeyeff und F. Beilstein (Compt. rend. t. LVIII, p. 171) wesentlich dadurch vereinfacht, dass sie ein Gemisch einer kleinen Menge von Zink-Natriumlegirung mit *Drehspähnen* von Zink anwenden. *Es genügt, einem* Gemenge von Zinkdrehspähnen *mit Jodäthyl einige Grammen* der pulverisirten Zink-Natrium-

legirung zuzusetzen, um sogleich die Reaction beginnen zu sehen; ist diese einmal im Gange, so wird sie durch das Zink eben so rasch und regelmässig zu Ende geführt wie durch die Natriumlegirung. Eine einmalige Darstellung der Zink-Natriumlegirung genügt also zur Bereitung einer unbestimmten Menge von Zinkäthyl.

Geeignete Verhältnisse bei dieser Darstellung sind z. B. 100 Grm. Jodäthyl, 7—8 Grm. Natriumlegirung und 70—80 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Zinkdrehspähne.

Wirkung von *Bromoform* auf *Zinkäthyl*. Es ist bekannt, dass das Zinkäthyl durch Chloroform unter Bildung von Amylen zersetzt wird:

$$\text{CHCl}_3 + 3.\text{Zn}\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_{10} + 3.\text{ZnCl} + \text{C}_2\text{H}_6.$$

Die Verf. untersuchten das Verhalten des Chloroform und Jodoform zu Zinkäthyl, da diese drei in den Formeln ähnlichen Körper bekanntlich nicht immer dieselben Reactionen zeigen, wie z. B. ihr verschiedenes Verhalten gegen Aethernatron beweist. Der Versuch liess wirklich auch in diesem Falle eine Verschiedenheit erkennen.

Das Bromoform reagirt viel lebhafter auf das Zinkäthyl als das Chloroform; jeder Tropfen, welcher auf das erkaltete Zinkäthyl fällt, bringt eine sehr lebhafte Reaction hervor. Die entweichenden Producte wurden durch eine erkaltete Röhre in einen Brom enthaltenden Kugelapparat geleitet. In der kalten Röhre verdichtete sich eine gegen 41° siedende Flüssigkeit, die reines Bromäthyl war. Die entweichenden Gase wurden vollständig von Brom absorbirt. Durch Sättigung des Broms mit Aetznatron schied sich ein bei 142° siedendes Oel ab, das Propylenbromür war. Gleichzeitig war eine kleine Menge Aethylenbromür entstanden, durch die Entwickelung von ein wenig Aethylen, welches fast stets als secundäres Product bei allen Reactionen des Zinkäthyls auftritt. Die Zersetzung ging daher nach folgender Gleichung vor sich:

$$\text{CHBr}_3 + 2.\text{Zn}\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2.\text{ZnBr}.$$

Bei Behandlung des erhaltenen Propylenbromür mit Natriumäthyl und Einleiten des entwickelten Gases in ammoniakalische Kupferchlorürlösung entstand der charakteristische gelbe Niederschlag von Kupferallylür. Es unterliegt

daher keinem Zweifel, dass das durch Addition der zwei Radicale $\overset{'''}{C}H$ und $\overset{'}{C}_2H_5$ synthetisch gebildete Propylen nicht identisch ist mit dem durch gewöhnliche Mittel entstehenden Propylen.

Das *Jodoform* reagirt gleichfalls mit grosser Heftigkeit auf Zinkäthyl, es konnte dabei aber keine Entwickelung eines flüchtigen Products beobachtet werden. Wahrscheinlich findet hierbei Bildung einer directen Verbindung statt, wenigstens enthielt nach dem Eintragen einer ziemlichen Menge von Jodoform in Zinkäthyl das destillirte Product eine grosse Menge Zinkäthyl.

Schliesslich erwähnen die Verf., dass sie vergebens das *Chromallylür* darzustellen versuchten. Das violette Chromsesquichlorid wirkt nur in hoher Temperatur auf Zinkäthyl; die grüne Färbung der Flüssigkeit beweist eine Reduction zu Chromchlorür. Als Chromsesquichlorid mit Zinkäthyl mehrere Tage auf 120° erhitzt wurde, fand bei Oeffnung der Röhre eine heftige Gasentwickelung statt und der Inhalt der Röhre gab bei Behandlung mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser ein graues Pulver, dass sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung zu einer grünen Flüssigkeit löste, also die Eigenschaft des metallischen Chroms zeigte.

XIX.

Die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen über das Benzoyl- und Acetyl-Hyperoxyd (s. d. Journ. LXXVII, 316) giebt B. C. Brodie (Journ. of the Chem. Soc. [2.] I.) weitere Notizen über ähnliche Hyperoxyde.

Nitrobenzoylhyperoxyd, $C_{28}H_8(NO_4)_2O_8$, erhielt der Verf. durch Einwirkung *rauchender* Salpetersäure auf Benzoyl*hyperoxyd.*

Cumenylhyperoxyd, $C_{40}H_{22}O_8$, gewinnt man auf dieselbe Art wie das Benzoylhyperoxyd.

Butyrylhyperoxyd, $C_{18}H_{14}O_8$, bildet sich beim Zusammenreiben gleicher Aequivalente Baryumsuperoxydhydrats und wasserfreier Buttersäure und durch Schütteln mit Aether zieht man es aus.

Valerylhyperoxyd, $C_{20}H_{18}O_8$, wird wie das vorige gewonnen.

Diese Hyperoxyde sind ölähnliche schwere Liquida, die erhitzt schwach explodiren und nicht so leicht wie das Acetylhyperoxyd sich zersetzen. Ihre Entstehung versinnlicht die Gleichung: $2.\ddot{R}O_2 + 2\ddot{B}a = 2.BaRO_2 + \ddot{R}O_4$, und ihre katalytische Zerlegung durch Baryumsuperoxyd die Gleichung: $\ddot{R}O_4 + 2\ddot{B}a = 2.BaRO_2 + O_4$.

Vermischt man äquivalente Mengen wasserfreier Bernsteinsäure, oder Camphersäure, oder Lactid und Baryumsuperoxydhydrat, so bildet sich eine Lösung, die Indigo bleicht, aus Salzsäure Chlor entwickelt und die Oxydulsalze des Eisens und Mangans höher oxydirt, aber auf Uebermangansäure und Chromsäure nicht reagirt. Kocht man die Lösung, so entweicht Sauerstoff und im Fall Bernsteinsäure angewandt war, scheidet sich bernsteinsaurer Baryt aus, und wenn Camphersäure, lässt sich durch Bleizucker die Anwesenheit (Regeneration) der Camphersäure nachweisen. Obwohl in beständiger Zersetzung begriffen, hat der Verf. doch für die Lösung der Camphersäure den aufgenommenen Sauerstoff durch Jodlösung titrirt, in einem anderen Theil die Camphersäure durch Kochen regenerirt und an Blei gebunden, und in einem dritten Theil den Baryt bestimmt. Das Resultat war, dass auf 1 Aeq. wasserfreie Camphersäure 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Baryt kam, also $C_{20}H_{14}O_6 + 2\ddot{B}a = C_{20}H_{14}Ba_2O_{10}$. Die Lösung giebt bei Zusatz von Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd und bei Zusatz von Barytwasser keine Fällung von Baryumsuperoxyd.

XX.

Reductionsproducte der Oxalsäure.

Bei der Behandlung von Oxalsäure mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure entstehen nach H. Church (Journ. of the Chem. Soc. [2.] I, 300) verschiedene Reductionsproducte je nach der Intensität der Reaction.

Lässt man eine grosse Menge oxalsauren Zinkoxyds mit wenig Zink und Wasser unter allmählichem tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure in Berührung, so entsteht *Glyoxylsäure*, die man entweder in Gestalt ihres Kalksalzes abscheiden oder durch Aether ausziehen kann. Man kann sie natürlich auch durch Kochen mit überschüssigem Kalk in Oxalsäure und Glykolsäure spalten. Diess letztere hat augenscheinlich F. Schulze gethan, als er seine sogen. Oxonsäure gewann, die der Verf. für nichts anderes als Glykolsäure hält. Verfährt man so wie F. Schulze bei der Reduction der Oxalsäure, so ist überhaupt das überwiegende Product Glykolsäure. Der Verf. erhielt jedoch, als er in einer Retorte eine grosse Menge Zink mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte und zeitweilig kleine Mengen Oxalsäure eintrug, neben der Glykolsäure noch eine andere neue Säure, deren Kalksalz die Zusammensetzung $C_4H_3CaO_4 + \dot{H}$ besass. Dieses Salz schied sich aus der Mutterlauge, aus welcher der glykolsaure Kalk herauskrystallisirt war, aus. Es war ungemein leicht löslich in Wasser und undeutlich krystallinisch.

Aus seiner concentrirten warmen Lösung erhielt der Verf. nach Zusatz einer äquivalenten Menge Schwefelsäure die neue Säure in Gestalt sternförmig vereinter Nadeln, die aus Wasser leicht umkrystallisirt werden konnten. Sie schmolzen höher als 100° und hatten die Zusammensetzung $C_4H_4O_4$, sind also mit der Essigsäure isomer. Diese neue Säure hat schon Kekulé als existent vorhergesagt aus theoretischen Gründen, und sie reiht sich in die Glieder, welche *specifische Derivate* des zweiatomigen Alkohols Glykol *sind, als dessen bis dahin* unbekanntes erstes Aldehyd

ein. Wenn man annimmt, dass ein zweiatomiger Alkohol durch Verlust von 2H oder 4H zwei Aldehyde liefern kann und jedes von ihnen durch Aufnahme von O_2 eine zugehörige Säure, so ist vom Glykol $C_4H_6O_4$:

das erste Aldehyd $C_4H_4O_4$, die zugehörige Säure $C_4H_4O_6$ Glykolsäure,

das zweite Aldehyd $C_4H_2O_6$, die zugehörige Säure $C_4H_2O_8$ Glyoxylsäure.

Oxalsäure.

[Und was ist das Glyoxal in dieser Reihe? D. Red.]

Bernsteinsäure, der heftigen Einwirkung des Wasserstoffs im statu nascendi unterworfen, lieferte eine zerfliessliche Säure mit allen Eigenschaften der Butylactinsäure.

XXI.

Ueber die Constitution des Caffeïn und Theobromin.

Von

Dr. **Friedrich Rochleder.**

(Aus dem L. Bde. der Sitzungsber. der Kais. Acad. der Wissensch. zu Wien.)

Die ausgezeichneten Untersuchungen über die Harnsäurederivate von Baeyer haben nicht nur Licht über die Gruppe dieser Körper verbreitet, sondern gestatten auch Schlüsse auf die Constitution verwandter Körper, wie des Theobromin und Caffeïn und ihrer Oxydationsproducte.

Da die Formeln, welche ich als den wahren Ausdruck der Constitution dieser Substanzen betrachte, von denen abweichen, welche ich bei der Untersuchung des Caffeïn vor sechszehn Jahren aufgestellt habe und ebenso von denen, die Strecker für diese Körper gegeben hat, so muss ich *die Gründe* für diese neuen Formeln hier ausführlicher angeben. Ich muss von der Zusammensetzung der Cyansäure

ausgehen. Cyankalium wird durch Sauerstoffzufuhr zu cyansaurem Kali, wie durch Schwefelzufuhr zu Rhodankalium. Beide Salze entstehen in gleicher Weise und unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass der Sauerstoffgehalt der einen Verbindung in der anderen durch äquivalente Schwefelmengen ersetzt erscheint. Dieselbe Beziehung wie zwischen dem cyansauren Kali und Rhodankalium findet zwischen dem sogenannten Cyansäurehydrat und der Schwefelblausäure oder Rhodanwasserstoffsäure statt.

Dass die Rhodanwasserstoffsäure nicht $C_2NS + SH$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\H\end{matrix}\right\}S_2$ geschrieben werden kann, geht aus dem Umstande mit Sicherheit hervor, dass manche Rhodanmetalle durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall und freie Rhodanwasserstoffsäure zerlegbar sind. Die Zusammensetzung der Rhodanwasserstoffsäure so wie der Rhodanmetalle muss daher durch eine andere Formel ausgedrückt werden. Die Formeln $N\left\{\begin{matrix}C_2''S_2\\H\end{matrix}\right.$ und $N\left\{\begin{matrix}C_2''S_2\\M\end{matrix}\right.$ entsprechen ganz dem Verhalten dieser Verbindungen. Dem entsprechend muss die Formel der Cyansäure $N\left\{\begin{matrix}C_2''O_2\\H\end{matrix}\right.$, die der Cyanmetalle $N\left\{\begin{matrix}C_2''O_2\\M\end{matrix}\right.$ geschrieben werden. Diese Ansicht ist schon von mehreren Chemikern ausgesprochen worden und steht in völligem Einklange mit den Thatsachen.

Wenn aber cyansaures Kali $N\left\{\begin{matrix}C_2''O_2\\K\end{matrix}\right.$ ist, so muss cyansaures Ammoniak $N\left\{\begin{matrix}C_2''O_2\\N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ geschrieben werden. Der Harnstoff entsteht aus dem cyansauren Ammoniak durch eine Platzveränderung der Atome, seine Formel kann nicht dieselbe sein wie die des cyansauren Ammoniak. Die Formel

$N\begin{cases}C_2''O_2\\ \\ N\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}\end{cases}$ für das cyansaure Ammoniak gesetzt, muss $N\begin{cases}H\\H\\ \\ N\begin{cases}C_2''O_2\\H\\H\end{cases}\end{cases}$ die des Harnstoffes sein. Man findet oft $N_2\begin{cases}C_2''O_2\\H\\H\\H\end{cases}$ als Formel des Harnstoffes gegeben, die eigentlich deutlicher $N\begin{cases}C_2''O_2\\HH\\HH\end{cases}N$ zu schreiben wäre. Allein diese Formel ist die eines Carbamids oder eines mit dem Harnstoff und cyansaurem Ammoniak gleich zusammengesetzten Körpers, nicht die des Harnstoffes. Der Harnstoff ist nicht der Repräsentant zweier Ammoniakäquivalente, er verbindet sich mit einem Aequivalent einer einbasischen Säure, nicht mit zwei Aequivalenten derselben. Ein Aequivalent einer zweibasischen Säure giebt nicht mit einem Aequivalent Harnstoff ein Salz, sondern nimmt zwei Aequivalente Harnstoff auf. Der Methylharnstoff wird also die Formel $N\begin{cases}H,,\\C_2''\widehat{H_2H},,\\ \\ N\begin{cases}C_2''O_2,\\H\\H\end{cases}\end{cases}$, der Dimethylharnstoff die Formel $N\begin{cases}C_2''\widehat{H_2H}\\C_2''\widehat{H_2H},,\\ \\ N\begin{cases}C_2''O_2\\H\\H\end{cases}\end{cases}$ haben. Analog ist das Sinapolin zusammengesetzt.

Die aus der Harnsäure abgeleiteten Substanzen sind Harnstoffe, in denen Wasserstoff, und zwar der Wasserstoff der Ammoniumgruppe, nicht aber jener der Ammoniakgruppe durch elektronegative — oder Säure — Radicale vertreten ist.

Beginnen wir bei dem Endgliede der Reihe, der Parabansäure. In dieser ist das Radical der Oxalsäure, das *Oxalyl*, an die Stelle von den zwei Aequivalenten Wasser-

stoff der Ammoniumgruppe getreten. Die Formel der Parabansäure ist also: $N\begin{cases}H\\H\\N\begin{cases}C''_2O_2\\C''_4O_4\end{cases}\end{cases}$. Die beiden Atome Wasserstoff in der Parabansäure lassen sich durch Silber ersetzen, wir erhalten $N\begin{cases}Ag\\Ag\\N\begin{cases}C''_2O_2\\C''_4O_4\end{cases}\end{cases}$. Durch die Einwirkung von Jodmethyl ($\widehat{JC_2H_2H}$) hat Strecker aus der Silberverbindung das Cholestrophan dargestellt, dessen Zusammensetzung demnach der Formel $N\begin{cases}C''_2\widehat{H_2H}\\C''_2\widehat{H_2H}\\N\begin{cases}C_2O_2\\C''_4O_4\end{cases}\end{cases}$ entspricht. Die leichte Umwandlung der Parabansäure in Harnstoff und Oxalsäure, die eben so leichte Bildung von Oxalsäure aus dem Cholestrophan erklärt sich aus der einfachen Substitution des Oxalsäureradicals durch zwei Aequivalent Wasserstoff aus zwei Aequivalenten Wasser, dessen zwei Sauerstoffatome eben an das Radical $\widehat{C_4O_4}$ treten und Oxalsäure erzeugen, die sich mit dem zugesetzten Alkali verbindet

Das Hydantoïn oder der Glykolylharnstoff enthält das Radical $C_4\ddot{H}_2O_2$ oder vielmehr $C''_2\widehat{O_2C''_2H_2}$ an der Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff des Harnstoffs, die in der Parabansäure das Oxalyl $C''_2\widehat{O_2C''_2O_2}$ einnimmt. Ich habe schon früher auseindergesetzt, dass das Radical $C_2\widehat{O_2C_2H_2}$ auch das Radical der Essigsäure ist, dass es in dieser nach einer Seite mit einem Aequivalent Wasserstoff, so wie in der Monochloressigsäure mit Chlor verbunden ist, während es auf beiden Seiten in der Glykolsäure mit Sauerstoff verbunden ist, in der Essigsäure und Monochloressigsäure aber nur auf einer Seite mit Sauerstoff verbunden erscheint. Im Bromacetylbromid ist $C_4\ddot{H}_2O_2$ nach beiden Seiten mit Brom *verbunden, das Bromacetylbromid* ist $\widehat{BrC_4\ddot{H}_2O_2Br}$. Bei

seiner Einwirkung auf Harnstoff entsteht $N\begin{cases}H\\H\\ N\begin{cases}C''_2O_2\\ C_4O''_2\widehat{H_2Br}\\ \quad H\end{cases}\end{cases}$

oder genauer $N\begin{cases}H\\H\\ N\begin{cases}C''_2O_2\\ C''_2\widehat{O_2C''_2}\widehat{H_2Br}\\ \quad H\alpha\end{cases}\end{cases}$, welches in Hydantoïn übergeführt wird, indem das mit Hα bezeichnete Atom Wasserstoff mit dem Aequivalent Brom zu BrH zusammentritt und sich mit dem zugesetzten NH_3 zu NH_4Br verbindet.

Hydantoïn ist somit

$N\begin{cases}H\\H\\ N\begin{cases}C''_2\widehat{O_2C''_2}H_2\\ C''_2O_2\end{cases}\end{cases}$ oder $N\begin{cases}H\\H\\ N\begin{cases}C''_2O_2\\ C_4H''_2O_2\end{cases}\end{cases}$

d. h. Glykolylharnstoff.

Die Harnsäure giebt durch Oxydation Alloxan = $C_8H_2N_2O_8 = N\begin{cases}H\\H\\ N\begin{cases}C''_2O_2,\\ C''_6O_6\end{cases}\end{cases}$ welches das Radical der Mesoxalsäure an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff in der Ammoniumgruppe enthält. Durch Reduction entsteht daraus Alloxantin, d. h. die Verbindung des Tartronyl- mit dem Mesoxalharnstoff. Die Amalinsäure ist von dem Alloxantin durch ein Plus von C_8H_8 unterschieden, d. h. es enthält einen Körper, der die Zusammensetzung des Tartronylharnstoffs + C_4H_4, und einen zweiten Körper, der die Zusammensetzung des Mesoxalharnstoffs + C_4H_4 besitzt. Die Amalinsäure ist $C_{24}H_{14}N_4O_{16}$ oder $C_{24}H_{12}N_4O_{14}$ + 2 Aq., während Alloxantin = $C_{16}H_4N_4O_{14}$ ist.

Da Strecker durch Versuche bewiesen hat, dass das Cholestrophan, welches um C_4H_4 mehr enthält als Parabansäure, zwei Aequivalente vom sogenannten Methyl an der Stelle von 2 Wasserstoff der Parabansäure enthält, so war

dadurch auch bewiesen, dass jeder der beiden in der Amalinsäure enthaltenen Körper an der Stelle von 2 Atomen H zwei Atome Methyl enthalten. Der dem Alloxan entsprechende Körper in der Amalinsäure muss also $N\begin{cases}\widehat{C_2H_2H}\\ C_2H_2H''\\ N\begin{cases}C_2''O_2\\ C_6''O_6\end{cases}\end{cases}$ sein. Der der Dialursäure entsprechende zweite Bestandtheil der Amalinsäure muss an der Stelle des Mesoxalyls das Tartronyl enthalten.

So wie nun diese Derivate des Caffeïn den Harnsäurederivaten entsprechen, muss das Caffeïn und Theobromin selbst der Harnsäure analog zusammengesetzt sein.

Die Harnsäure ist eine Verbindung von Tartronylharnstoff mit Harnstoff, unter Austritt von Wasser gebildet, oder eine Verbindung, entstanden aus einem Aequivalent Tartronsäure und zwei Aequivalenten Harnstoff unter Austritt von acht Aequivalenten Wasser.

Da die Harnsäure das Radical Tartronyl enthält, da sie zwei Atome Wasserstoff an der Stelle enthält, wo das Caffeïn zwei Aequivalente Methyl, das Theobromin ein Aequivalent Methyl und ein Aequivalent Wasserstoff enthalten, so muss ihre Formel, neben welche ich das Theobromin und Caffeïn setze, geschrieben werden wie folgt:

Harnsäure.	Theobromin.	Caffeïn.
$N\begin{cases}H\\ H\\ N\begin{cases}C_2N\\ C_2N''\\ C_6H_2O_6\end{cases}\end{cases}$	$N\begin{cases}H''\\ \widehat{C_2H_2H}\\ N\begin{cases}C_2N\\ C_2N''\\ C_8H_4O_4\end{cases}\end{cases}$	$N\begin{cases}\widehat{C_2H_2H}\\ \widehat{C_2H_2H}\\ N\begin{cases}C_2N\\ C_2N''\\ C_8H_4O_4\end{cases}\end{cases}$

In der Harnsäure sind zwei, im Theobromin ein, im Caffeïn aber kein Aequivalent von Wasserstoff, der durch Metalle ersetzbar ist.

Caffeïn und Theobromin können keine Tartronyl-, sondern sie müssen Succinylverbindungen sein.

Dass Succinyl- in Malyl-, Tartryl-, Malonyl- und Tartronylverbindungen *durch Oxydation* übergeführt werden, *ist eine durch das Experiment* bewiesene Sache. Es ist

eben so bewiesen, dass die Oxydation dieser Radicale viel leichter stattfindet, wenn sie sich als Substituenten des Wasserstoffs in Ammoniakderivaten vorfinden, als wenn sie als Radicale in den entsprechenden Säuren enthalten sind. Aepfelsäure geht viel schwieriger in Weinsäure über als das Malanilid in Tartranilid. Die Umwandlungen der Harnsäure, des Caffeïn und Theobromin beruhen auf der Umwandlung der zwei Atome Cyan in der Ammoniumgruppe, wobei unter Aufnahme von den Elementen des Wassers aus einem Aequivalent Cyan sich C_2O_2 bildet und NH_2 entsteht, welches das zweite Aequivalent Cyan in sich aufnimmt und $N\begin{cases}C_2N\\H\\H\end{cases}$, d. h. Cyanamid bildet, welches sogleich unter Aufnahme von Wasser in Harnstoff übergeht, der entweder frei wird oder durch die Reagentien, wie salpetrige Säure, Chlor etc. zerstört wird. Alle übrigen Elemente behalten ihre Stellung bei. So ist Dialursäure nichts als Harnsäure, in welcher zwei Aequivalente Cyan durch ein Aequivalent Carbonyl ersetzt sind.

$$N\begin{cases}H\\H\\N\begin{cases}C_2N\\C_2N\\C_6\ddot{H}_2O_6\end{cases}\end{cases}$$

Harnsäure.

$$N\begin{cases}H\\H\\N\begin{cases}C_2\ddot{O}_2\\C_6\ddot{H}_2O_6\end{cases}\end{cases}$$

Dialursäure.

Eine Methode, die Harnsäure chemisch rein darzustellen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Professor Hlasiwetz ermittelt. Wird Harnsäure, die nach der Methode von Bensch dargestellt ist, mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit vermengt und Natriumamalgam in Stücken nach und nach eingetragen, so löst sich die Harnsäure auf. Die Lösung ist trübe und setzt bei ruhigem Stehen graue Flocken ab. Filtrirt man diese Flüssigkeit von dem Ungelösten ab und setzt Salzsäure zu, so entsteht ein kreideweisser, grossflockiger Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen zu einem Haufwerk von glänzenden Krystallen *zusammenfällt*. Diese Krystalle werden auf einem Filter

gesammelt, mit Wasser gewaschen und sind vollkommen reine Harnsäure, wie Reactionen sowohl als Analyse derselben uns gezeigt haben.

XXII.

Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure in hoher Temperatur zu Wasser.

Die früher gemachte Beobachtung, dass die schweflige Säure mit Wasser bei 200° sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt, hat Dr. C. Geitner weiter verfolgt, indem er Metalle mit Wasser und schwefliger Säure hohen Temperaturen aussetzte (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 350).

Als Ergänzung zu der früheren Beobachtung theilt der Verf. mit, dass die Zersetzung der schwefligen Säure mit dem Wasser schon bei 170—180° vor sich geht, dass sich der Schwefel nie krystallisirt, sondern stets in geschmolzenen Tropfen ausscheidet, und dass je verdünnter die Lösung ist, desto früher die Zersetzung beendigt ist. Wenn eine concentrirte Lösung Wochen lang bis zur völligen Zerstörung der schwefligen Säure erhitzt worden war, enthielt sie jedes Mal Schwefelwasserstoff und die Glasröhre war stark angegriffen. Die Muthmassung, dass der Schwefelwasserstoff aus Schwefelalkali (aus der zersetzten Glasröhre entstanden) herstamme, bestätigte sich nicht, vielmehr rührt er von der Zersetzung des Wassers durch den freien Schwefel her. Diess prüfte der Verf. durch directe Versuche, indem er gewaschenen Schwefel mit Wasser bei 200° und bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Bei 200° entstanden Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, bei 100° nur Schwefelwasserstoff. Alkoholische Lösungen von schwefliger Säure zersetzen sich ebenfalls und geben bei Zusatz von Wasser Schwefelausscheidung und wahrscheinlich *Aetherschwefelsäure*.

Dass bei der Zerlegung der schwefligen Säure der Druck eine wichtige Rolle spiele, scheint der Versuch zu erhärten, in welchem schweflige Säure und Wasserdampf durch stark erhitzte, zuletzt rothglühende Röhren geleitet, keine gegenseitige Einwirkung äusserten. Auch schreiben schon Priestley, Bertholet und Bergmann dem Druck jene Wirkung zu.

Wenn *Eisen* mit wässriger schwefliger Säure bis 200° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird, so bilden sich messinggelbe Krusten von Zweifach-Schwefeleisen und in Lösung sind ein wenig schwefligsaures und unterschwefligsaures und viel schwefelsaures Eisenoxydul. *Eisenoxyd*, so behandelt, lieferte mikroskopische Würfel und Octaëder von Schwefeleisen und Basaltpulver ebenso.

Zink gab amorphes Schwefelzink und Zinkvitriol.

Nickel lieferte mikroskopische sehr stumpfe Rhomboëder von der Zusammensetzung $Ni_3S_4 = 2.NiS + NiS_2$, welche sich auch beim Erhitzen einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Nickeloxydul bis 200° bildeten. — *Kobalt* gab amorphes Schwefelkobalt.

Cadmium gab amorphes Schwefelcadmium und eine Menge nadelförmiger, sechsseitiger Prismen; *Zinn* amorphes Sulfuret und Sulfid neben Zinnsäurehydrat, *Blei* gab nur Schwefel und schwefelsaures Bleioxyd, obwohl schwefligsaures Bleioxyd bei 200° in Wasser sich schwärzt. *Wismuth* lieferte geringe Mengen Sulfuret.

Kupfer liefert eine kleine Menge Sulfuret und freie Schwefelsäure neben ein wenig Vitriol in Lösung. Das letztere erklärt sich daraus, dass der etwa gebildete Vitriol durch schweflige Säure wie bekannt wieder reducirt wird und das ausgeschiedene Kupfer wieder mit dem Schwefel und der schwefligen Säure in Wechselwirkung tritt. Behandelt man Einfach-Schwefelkupfer bei 200° mit schwefliger Säure, so zersetzt sich letztere zwar, aber ohne Schwefelabscheidung, und ohne dass Kupfervitriol gelöst ist, nur freie Schwefelsäure ist in der Flüssigkeit. Dagegen geht das Einfach-Schwefelkupfer allmählich in höhere Schwe*felungsstufen* über (bis zu CuS_5). — Wenn das rothbraune *Salz* $\dot{C}u\ddot{S} + \dot{C}u\ddot{S} + 2\dot{H}$ mit Wasser bis 200° erhitzt wird,

scheiden sich krystallinische Blättchen von Kupfer aus und die Lösung enthält Schwefelsäure, schweflige Säure und auch Kupfervitriol.

Quecksilber wird nur wenig von der schwefligen Säure angegriffen, diese zersetzt sich wie bei anderen Metallen und es wird nur eine Spur Quecksilbersulfuret gebildet.

Silber dagegen und Höllenstein liefern die verzerrten Formen des natürlichen Silberglanzes. Chlorsilber aber verhindert die Zerlegung der schwefligen Säure fast vollständig. Schwefligsaures Silberoxyd zerfällt mit Wasser von 200° in krystallisirtes Silber und schwefelsaures Silberoxyd. — Erhitzt man Schwefel mit Wasser und Silber, so bildet sich nur amorphes Silbersulfuret.

Gold und *Platin* sind wirkungslos. Aus der durch schweflige Säure entfärbten Platinchloridlösung scheidet sich bei 200° alles Platin als schwarzes Sulfid aus.

Arsen lieferte kein Sulfür, sondern Schwefelsäure und arsenige Säure in Lösung, *Antimon* dagegen gab spiessige Krystalle von Sulfür.

Nach den vorstehenden Resultaten dürfte es wohl anzunehmen sein, dass auch in der Natur dieselben chemischen Processe zwischen Wasser, Schwefel und schwefliger Säure stattfinden. Dahin gehören die von Bunsen beschriebenen Solfataren Islands, in denen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff heftig ausströmen, andere, in denen nur schweflige Säure und krystallisirter Schwefel (letzterer augenscheinlich aus ersterer gebildet) zu Tage treten. Ferner Ch. Deville's Beobachtung an italienischen Vulcanen und Sauvage's an denen von Milo, endlich Junghuhn's Ansicht, dass in ganz Java die schweflige Säure mit gewaltigem Druck aus der Erde ströme und dort sich krystallinischer Schwefel absetze. — Besonders weisen diejenigen Fälle auf eine Wechselwirkung der schwefligen Säure hin, in denen letztere aus grosser Erdtiefe entspringt und gleichzeitig im Gemenge mit Stickstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie sie in der Atmosphäre enthalten sind, sich befindet. Dann muss man als die Quelle dieser *schwefligen Säure, wie schon* Bunsen that, die Einwirkung

des Schwefels auf die erhitzten pyroxenischen Gesteine betrachten, wobei Eisenoxydul oder Oxyd sich in Schwefeleisen verwandelt.

Endlich hat der Verf. auch versucht, krystallisirte Sulfate durch Erhitzen der Carbonate des Baryts, Strontians und Kalks bei 200° zu erzeugen. Es gelang aber nur beim Kalk. Wenn $\dot{B}a\ddot{C}$ und $\dot{S}r\ddot{C}$ mit Schwefel und Wasser bei 130° erhitzt wurden, bildeten sich nur schwefligsaure Salze, obwohl gleichzeitig viel Schwefelsäure entstanden war. Wenn die Temperatur hierbei 150° überstieg, färbte sich die Flüssigkeit anfangs helle, dann so dunkelblau wie Kupfervitriol, schliesslich smaragdgrün und dann braun. Beim Erkalten aber hinterblieb stets eine etwas gelb gefärbte Lösung eines Polysulfurets. Dasselbe Phänomen zeigte sich beim Erhitzen von Antimon und Zink mit Schwefel und Wasser. Nie aber zeigte sich die Färbung, wenn Schwefel mit Lösungen von Alkalien, oder wenn Mono- oder Polysulfuret von Baryum mit Wasser allein erhitzt wurden. Thonerdehydrat mit Schwefel und Wasser erhitzt gab blaue Lösung, die sich erkaltend entfärbte, kieselsaures Natron mit Thonerde-Natron und Schwefel schmutziggrüne zuweilen bläuliche Flocken. Wasser und Schwefel allein, lange Zeit bis 200° erhitzt, geben ebenfalls blaue Lösung, am schönsten Schwefelwasserstoffwasser. Aber alle entfärbten sich beim Erkalten.

Wenn man alle diese Beobachtungen mit den schon bekannten Thatsachen, z. B. Verhalten des Schwefels zu wasserfreier Schwefelsäure, des Schwefelwasserstoffwassers zu Eisenchlorid, des Rhondankaliums beim Schmelzen, die Farbe des Ultramarins und mehrerer natürlicher Sulfate (Cölestin, Anhydrit, Hauyn u. s. w.) zusammenhält, so findet sie der Verf. geeignet, die Vermuthung Wöhler's über die Existenz einer blauen Modification des Schwefels zu unterstützen; obwohl er in blauem Cölestin von Jena nicht im Stande war, die Gegenwart freien Schwefels oder der Schwefelalkalien nachzuweisen. Der Cölestin verlor *beim Glühen* seine blaue Farbe, gab Wasser, wurde *schwärzlich* und zuletzt weiss. Daraus lässt sich die An-

wesenheit einer organischen Substanz schliessen, aber ob diese selbst die blaue Färbung unmittelbar bewirkt, oder vielmehr mittelbar durch Reduction von etwas Sulfat, ist zweifelhaft. Der Verf. erhielt beim Glühen weissen Cölestins in Wasserstoff zuweilen bläuliche Splitter und ist desshalb geneigt, der Reduction der organischen Substanz dieselbe Wirkung beizumessen.

XXIII.

Ueber die Verbrennung von Eisen in comprimirtem Sauerstoff

giebt Frankland (Journ. of the Chem. Soc. [2.] vol. II, p. 52) eine Mittheilung, die sich auf einen bei der Compression von Sauerstoff in Natterer's Apparat stattgehabten Unfall bezieht und wohl geeignet ist, die Aufmerksamkeit von Experimentatoren auf eine Vorsichtsmaassregel bei Anstellung dieses Experiments zu lenken.

Als der Druck des Sauerstoffgases in dem Recipient des Apparats auf ungefähr 25 Atmosphären gestiegen war, erfolgte eine heftige Explosion unter dem Auftreten zahlreicher glänzender Funken.

Bei Untersuchung des Apparats zeigte sich, dass das Verbindungsglied zwischen Pumpe und Recipient dem Gase einen Ausweg gegeben hatte. Das stählerne Rohr nämlich war sehr heiss und hatte sich im augenscheinlichsten Zustande der Verbrennung befunden, indem es im Innern von einer Lage geschmolzenen Eisenoxyds bedeckt war; die Weite des Rohrs hatte sich wenigstens um das dreifache vergrössert und an zwei Stellen war es ganz durchlöchert. Die Vorlage war gleichfalls warm, jedoch nicht so, dass diese Wärme für die Hand unerträglich gewesen wäre; die Untersuchung des Inneren ergab, dass sich die Verbrennung bis in *den Recipient* fortgepflanzt hatte; das Schrau*benventil war vollständig* verzehrt und die inneren Wände

der Vorlage mit geschmolzenen Kügelchen von magnetischem Eisenoxyd bedeckt. Es ist für den Verf. kaum zweifelhaft, dass, wenn nicht das Verbindungsrohr zwischen Pumpe und Vorlage dem Gase einen Ausweg gegeben hätte, dieses wenige Secunden später die ganze Vorlage zertrümmert haben würde.

Ueber die Ursache der Explosion ist der Verf. nicht zweifelhaft. Kolben und Ventile waren durch Olivenöl schlüpfrig gemacht, letzteres wurde durch die Hitze des comprimirten Gases entzündet und theilte seine Verbrennung dem Stahl und Eisen mit.

Während bei diesem Versuche das Gas verhältnissmässig langsam in die Vorlage gepumpt wurde, waren ein paar Tage vorher in dieselbe Vorlage 60 Atmosphären sehr schnell gepumpt worden, ohne dass eine Explosion erfolgte. In letzterem Fall war kein Oel angewandt worden. Im *Handwörterbuch der Chemie*, Band IV, wird unter dem Artikel: „Kohlensäure" in Betreff des Gebrauchs von Natterer's Apparat angerathen, den Zwischenraum zwischen Kolben und Ventil mit Oel auszufüllen, um die Bildung eines „schädlichen Raums" zu verhindern. Diess war der Grund, welcher den Verf. veranlasste, eine Schicht Olivenöl von ungefähr 0,1 Zoll Dicke auf den Kolben zu giessen.

Eine genaue Untersuchung des Apparats liess keinen Zweifel, dass die Verbrennung in dem Raum zwischen Kolben und Ventil anfing, und dass die Oelschicht die Verbrennung einleitete. Es ist daher nach des Verf. Ansicht die Anwendung von Oel und überhaupt jeder brennbaren Substanz bei Compression von Sauerstoff oder Stickoxyd zu vermeiden, und schlägt der Verf. vor, das Oel durch eine starke Lösung von Schmierseife in destillirtem Wasser zu ersetzen.

XXIV.

Allgemeine Theorie über die Aeusserungen der Verwandtschaftskraft.

Die Beobachtungen und Versuche, welche Maumené (Compt. rend. t. LVIII, p. 1013) über diesen Gegenstand angestellt, lassen sich in den Worten zusammenfassen: die Massen, welche wirklich in Thätigkeit sind, um einen chemischen Process auszuführen, sind ihren Dichtigkeiten proportinal. Wie viel man auch von zwei auf einander wirkenden Stoffen in einen Raum zusammenbringen mag, so wirken doch nur zwei ungemein dünne Schichten derselben von gleicher Dicke unmittelbar auf einander, weil die chemische Wirkung nur auf unendlich kleine Entfernungen eintritt.

Betrachtet man z. B. die Schichten eines Metalls und einer Säure von gleicher Dicke, so stehen diese im Verhältniss ihrer spec. Gew., und man wird aus den Gleichungen für diese Proportionen die Gewichtsmengen der auf einander wirkenden Stoffe berechnen können. Wenn beispielsweise Zink $\begin{pmatrix}\text{Atomgew. } 32{,}5\\ \text{spec. Gew. } 7{,}2\end{pmatrix}$ und Schwefelsäure $\begin{pmatrix}\text{Atomgew. } 49\\ \text{spec. Gew. } 1{,}85\end{pmatrix}$ auf einander wirken, so hat man die Gleichung: $7{,}2 : 1{,}85 = 32{,}5 : x = 8{,}35$, d. h. $\frac{49}{8{,}35} = 5{,}87$; es wirkt also auf 1 Aeq. Zink nur $\frac{1}{5{,}87}$ Aeq. Schwefelsäure ein, wie viel von beiden gleichzeitig mit einander in Berührung sein möge, oder rund: die Wirkung geschieht zwischen 59 Aeq. Zn und 10 Aeq. $\dot{H}\ddot{S}$.

Da das Zink mehr Affinität zum Sauerstoff als zum Schwefel hat, ausserdem die Schwefelsäure ihre Elemente mit grosser Kraft vereinigt hält, so bildet sich auf ihre Kosten weder Sulfuret noch Zinkoxyd, sondern das Zink eignet sich den Sauerstoff des Wassers an und die Wirkung geht demnach so vor sich:

$$59Zn + 10.\dot{H}\ddot{S} = 10H + 10.\dot{Z}n\ddot{S} + 49Zn.$$

Damit stand folgender Versuch im Einklang: 2,657 Grm. destillirtes Zink gaben mit 18,4 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure bei 180° eine regelmässige Entwickelung von 68,5 C.C. Wasserstoff von 14,8° und 759 Mm. B., sie hätten 70 C.C. geben sollen; ein kleines Stückchen Metall blieb ungelöst.

Vermehrt man die Anzahl der Wasseratome, die an der Action Theil nehmen, d. h. verdünnt man die Säure, so lassen sich folgende allgemeine Formeln aufstellen, aus denen die steigernde Theilnahme des Zinks klar wird.

59Zn + 10.ḢS̈	= 10.ŻnS̈	+ 49Zn	+ 10H.		
60 „ + 10 „	+ 2Ḣ = 10 „	+ 40 „	+ 20 „	+ 10Żn.	
65 „ + 10 „	+ 3 „ = 10 „	+ 35 „	+ 30 „	+ 20 „	
69 „ + 10 „	+ 4 „ = 10 „	+ 29 „	+ 40 „	+ 30 „	
73 „ + 10 „	+ 5 „ = 10 „	+ 23 „	+ 50 „	+ 40 „	
76 „ + 10 „	+ 6 „ = 10 „	+ 16 „	+ 60 „	+ 50 „	
78 „ + 10 „	+ 7 „ = 10 „	+ 8 „	+ 70 „	+ 60 „	
80 „ + 10 „	+ 8 „ = 10 „	—	+ 80 „	+ 70 „	
82 „ + 10 „	+ 9 „ = 10 „	—	+ 82 „	+ 72 „	+ 8Ḣ.
84 „ + 10 „	+ 10 „ = 10 „	—	+ 84 „	+ 74 „	+ 16 „

De la Rive fand die Schwefelsäure von 1,328 spec. Gew. als die günstigste in der Wasserstoffentwickelung und Leitung der Elektricität und diese Verdünnung nähert sich jener in obiger Tabelle, welche die reichlichste Wasserstoffentwickelung giebt.

XXV.

Ueber Mordenit, ein neues Mineral aus dem Trapp von Neu-Schottland

giebt H. How (Journ. of th. Ch. So. [2.] vol II. 1864) eine Mittheilung, aus der wir Folgendes entnehmen:

Mordenit ist ein faseriges Mineral von zeolithischer Natur, welches in kleinen Concretionen von weisser, gelblicher

oder röthlicher Farbe auftritt. Es besitzt einen bemerkenswerthen seidenartigen Glanz, lässt sich leicht in der Richtung seiner Fasern spalten und ist an den Kanten durchscheinend. Seine Härte ist ein wenig über 5; es ist etwas brüchig. Specifische Dichte = 2,08. Vor dem Löthrohr schmilzt diess Mineral bei ziemlicher Hitze ohne jedes Aufschwellen zu einer glasartigen Kugel. Es gelatinirt nicht, liefert aber mit Salzsäure schleimige Kieselsäure.

In den folgenden Analysen wurde das Mineral, welches durch Säuren nicht völlig aufschliessbar ist, zuerst geglüht, um den Wassergehalt zu erfahren, und der Rückstand mit kohlensaurem Alkali geschmolzen. Die Alkalien wurden besonders in einzelnen Proben durch Ausziehen mit Säure bestimmt. Die Resultate beziehen sich auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

	I.	II.	III.		IV.
Kali	0,09	0,23	—	—	
Natron	2,26	2,34	2,53**)	2,71***)	1,92
Kalkerde	3,94	3,21	3,15	3,40	3,61
Thonerde*)	13,28	13,55	13,07	12,47	12,47
Kieselsäure	67,33	68,85	68,63	67,92	69,27
Wasser	12,88	13,32	12,70	13,50	12,73
	99,77	100,50	100,08	100,00	100,00

Analyse I wurde mit einer Probe ausgeführt, welche das Mineral ganz rein und ohne Beimengungen repräsentirte; Analyse II mit einer Probe, welche äusserlich dem Prehnit ähnelte; Analyse III mit einer Probe, in welcher das Mineral dem Apophyllit unterlag; Analyse IV mit einer Probe, in welcher Schwerspath dem Mineral anlag.

Als Mittel der in ihren Resultaten ziemlich übereinstimmenden Analysen ergiebt sich:

		Sauerstoff.
Natron	2,35 =	0,606
Kalkerde	3,46 =	0,988
Thonerde	12,77 =	5,977
Kieselsäure	68,40 =	36,238
Wasser	13,02 =	11,572
	100,00	

*) Mit ein wenig Fe_2O_3. **) Kali nicht getrennt. ***) Durch *Differenz.*

Das Sauerstoffverhältniss für die Formel

$$RO.R_2O_3.SiO_3.HO$$

ist fast 2 : 6 : 36 : 12, und wenn man diess als im reinen Mineral vorhanden annimmt, so erhält man folgende einfache Formel, welche die Zusammensetzung des Mordenit ausdrückt:

$$RO.3SiO_3 + R_2O_3.3SiO_3 + 6HO,$$

und wenn $RO = \frac{1}{3}NaO + \frac{2}{3}CaO$, so erhält man folgende procentige Zahlen:

$\frac{1}{3}$ NaO =	10,33	2,54
$\frac{2}{3}$ CaO =	18,66	4,59
Al_2O_3 =	51,40	12.66
$6SiO_3$ =	271,80	66,92
6HO =	54,00	13,29
	406,19	100,00

XXVI.

Ueber die Scheidung der Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe, sowie über die Zusammensetzung des Monazits.

Von

R. Hermann.

1) Ueber die Scheidung der Thorerde.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Thorerde machte Chydenius die Bemerkung, dass dieselbe durch unterschwefligsaures Natron, wiewohl unvollständig, gefällt werde, während diess mit Ceroxydul nicht der Fall sei. Auch Bahr machte bei der Darstellung seines Wasiumoxyds eine ähnliche Beobachtung. Da es ein sehr dringendes Bedürfniss für die analytische Chemie ist, eine Methode zu finden, um Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe scheiden zu können, mit denen gemengt sie im *Mineralreiche* nicht selten vorkommen mag, so habe ich *das Verhalten* der Thorerde und der Oxyde der Cer-

Gruppe gegen unterschwefligsaures Natron näher untersucht.

Ein Gemenge von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd, das aus Cerit durch schwefelsaures Kali abgeschieden worden war, wurde in Sulfat verwandelt. 1 Theil dieses Sulfats wurde in 30 Theilen Wasser gelöst und nach Zusatz von 4 Theilen unterschwefligsaurem Natron zum Kochen gebracht. Es entstand dabei ein weisser Niederschlag von erdigem Ansehen. Dieser Niederschlag war ein Doppelsalz, das nach der Formel $3\dot{R}\ddot{S} + \dot{N}a\ddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt war.

Als man dagegen 1 Theil obigen Sulfats der Cerbasen in 100 Theilen Wasser löste und nach Zusatz von 4 Theilen unterschwefligsaurem Natron zum Kochen brachte, so bildete sich keine Spur eines Niederschlags. Bei weiteren Versuchen fand man, dass obiges Doppelsalz ungefähr 60 Th. kochendes Wasser zu seiner Lösung bedurfte.

Ganz ebenso verhielten sich die reinen Sulfate von Ceroxydul, Didymoxyd und Lanthanoxyd. Lösungen von einem Theil dieser Sulfate in 100 Theilen Wasser gaben nach Zusatz von 4 Theilen unterschwefligsaurem Natron beim Erwärmen bis zum Kochen keine Spur von Niederschlägen.

Thorerde verhielt sich dagegen ganz anders. Man löste Thorerde in Schwefelsäure und liess die überschüssige Schwefelsäure abdampfen. 10 Theile des neutralen Salzes wurden in 1000 Theilen Wasser gelöst und nach Zusatz von 40 Theilen unterschwefligsaurem Natron zum Kochen gebracht. Dabei bildete sich schon in der Kälte eine Ausscheidung, deren Menge sich beim Erhitzen der Flüssigkeit vermehrte und endlich einen käseartigen Bodensatz bildete.

Dieser Niederschlag war kein Doppelsalz mit Natron, sondern bestand aus reiner unterschwefligsaurer Thorerde, die nach dem Glühen reine Thorerde hinterliess. In der Flüssigkeit war aber noch etwas Thorerde gelöst geblieben. Dieselbe wurde durch Ammoniak niedergeschlagen und betrug 0,85 Theile. *Beim Fällen* von schwefelsaurer Thorerde *durch unterschwefligsaures* Natron in der Kochhitze blieben

also in 1000 Theilen Wasser 0,85 Theile Thorerde gelöst, mithin 1 Theil Thorerde in 1177 Theilen Wasser. Dazu wäre aber noch zu bemerken, dass die einmal ausgeschiedene unterschwefligsaure Thorerde in Wasser ganz unlöslich ist und dann auf dem Filter ausgewaschen werden kann, ohne dabei einen Verlust zu erleiden.

Die Löslichkeit der Thorerde beim Fällen durch unterschwefligsaures Natron wird ausserdem etwas modificirt durch die Gegenwart von Salzen der Basen der Cer-Gruppe. 9,6 Theile schwefelsaure Thorerde wurden mit 8,51 Theilen schwefelsaurem Ceroxydul vermischt, in 1810 Theilen Wasser gelöst und mit 72 Theilen unterschwefligsaurem Natron zum Kochen gebracht. Der entstandene Niederschlag hinterliess nach dem Glühen 4,658 Theile reine Thorerde. Unter diesen Umständen waren also 1,312 Theile Thorerde in 1810 Theilen Wasser, oder 1 Theil Thorerde in 1380 Theilen gelöst geblieben.

Das unterschwefligsaure Natron wäre also ein vortreffliches Hülfsmittel, um unter den angegebenen Umständen Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe zu scheiden. Zur quantitativen Bestimmung der Thorerde bedarf es aber wegen der verschiedenen Löslichkeit der Thorerde in Flüssigkeiten, die verschiedene Mengen von Salzen der Cerbasen enthalten, einer Controle. Man verfahre dabei nach folgender Vorschrift.

Zuerst scheide man aus Mineralien, die gleichzeitig Thorerde und die Basen der Cer-Gruppe enthalten, diese Substanzen gemeinschaftlich durch schwefelsaures Kali als Doppelsalze ab. Hierauf löse man diese Doppelsalze in mit Salzsäure angesäuertem heissen Wasser auf und fälle die Basen durch Ammoniak. Diesen Niederschlag löse man noch feucht in Schwefelsäure, verdampfe die Lösung zur Trockne und verjage die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen. Das so dargestellte Salz darf weder Ceroxyd noch freie Schwefelsäure enthalten. Die Gegenwart von Ceroxyd bemerkt man an der gelben Farbe des Salzes. Man muss daher das Salz so lange vorsichtig erhitzen, bis es eine ganz weisse Farbe angenommen hat, wobei auch die überschüssige Schwefelsäure vollständig entweicht. 10 Th.

dieses Salzes löse man in 1000 Theilen Wasser, versetze die Lösung mit 4 Theilen unterschwefligsaurem Natron und bringe zum Kochen. Wenn dabei ein Niederschlag entsteht, der sich beim Waschen auf dem Filter nicht löst, so hat man unterschwefligsaure Thorerde vor sich, die nach dem Glühen reine Thorerde hinterlässt. Als solche lässt sie sich noch ausserdem an dem charakteristischen Verhalten einer kalt bereiteten Lösung ihres Sulfats beim Erwärmen erkennen. Um aber zu finden wie viel Thorerde in der Flüssigkeit gelöst blieb, so hat man noch folgenden Gegenversuch anzustellen.

Gesetzt 10 Th. Sulfat hätten bei vorstehendem Versuche 3 Th. Thorerde gegeben, so würden, da 1200 Th. Wasser ungefähr 1 Th. Thorerde in Lösung halten, in 1000 Th. Wasser ungefähr 0,83 Th. Thorerde gelöst geblieben sein. 10 Th. des untersuchten Sulfats würden daher ungefähr 6,15 Th. schwefelsaurer Thorerde und 3,85 Th. Sulfat der Cerbasen enthalten haben.

Man bereite daher zum Gegenversuch eine Mischung von 6,15 Th. trockner schwefelsaurer Thorerde und 3,85 Th. trocknem schwefelsauren Ceroxydul, löse diese Salze in 1000 Th. Wasser, setze 40 Th. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron zu und bringe die Flüssigkeit zum Kochen. Es wird dabei unterschwefligsaure Thorerde abgeschieden werden, die nach dem Glühen eine geringere Menge Thorerde hinterlässt, als in den angewandten 6,15 Th. schwefelsaurer Thorerde enthalten waren. Diess ist aber die gesuchte Differenz. Man addire sie zu der im ersten Versuche gefundenen Menge Thorerde und erhält dadurch die genaue Zahl der Menge der in dem aus dem Mineral erhaltenen 10 Th. Sulfat enthaltenen Thorerde.

2) Ueber die Zusammensetzung des Monazits.

Wir besitzen Analysen des Monazits von Kersten, Damour, Shepard und mir. Kersten war der Erste, der in diesem Mineral einen Gehalt von Thorerde fand. Als er feines Pulver von Monazit mit Schwefelsäure digerirte, *setzte sich aus der Flüssigkeit* ein Salz in wollähnlichen

Aggregaten ab, das sich wie schwefelsaure Thorerde verhielt, und das auch Berzelius als solche erkannte. Mir dagegen gelang es auf keine Weise, Thorerde aus dem Monazit abzuscheiden. Bei der Behandlung des Monazits mit Schwefelsäure erhielt ich zwar auch einen weissen Bodensatz; derselbe war aber ein Phosphat der Basen der Cer-Gruppe. Einen ganz ähnlichen weissen Niederschlag erhält man, wenn man eine Lösung der Sulfate der Cer-Basen mit Phosphorsäure versetzt. Auch als der Monazit durch Schmelzen mit Natronhydrat zersetzt, die Basen in Schwefelsäure gelöst und die concentrirte Lösung zum Kochen erhitzt wurde, schied sich keine schwefelsaure Thorerde ab. Die Flüssigkeit blieb anfänglich ganz klar. Erst bei weiterem Verdampfen setzte sich an den Wänden des Gefässes eine krystallinische Kruste ab. Dieses Verhalten stimmte mit dem einer Lösung der Sulfate der Cerbasen überein, war aber ganz verschieden von dem einer Lösung der schwefelsauren Thorerde. Auch Damour konnte aus dem Monazit von Rio Chico keine Thorerde abscheiden. Der Grund davon ist der, dass die schwefelsaure Thorerde sehr geneigt ist, mit den Sulfaten der Basen der Cer-Gruppe ein Doppelsalz zu bilden, das sich ganz anders verhält, wie reine schwefelsaure Thorerde. Wenn sich daher bei dem Versuche von Kersten reine schwefelsaure Thorerde abschied, die als solche leicht erkannt werden konnte, so dürfte diess in irgend einem zufälligen Umstande zu suchen sein, der die Bildung des Doppelsalzes verhinderte. Uebrigens konnte Kersten auf keinem Fall nach der von ihm angewandten Methode eine auch nur annähernd richtige Bestimmung der Quantität der im Monazit enthaltenen Thorerde ausführen, denn schwefelsaure Thorerde ist auch in kochendem Wasser in grosser Menge löslich. Als ich 24 Gran schwefelsaure Thorerde in 480 Gran Wasser löste und die Lösung bis zum Kochen erhitzte, betrug die Menge der abgeschiedenen schwefelsauren Thorerde, obgleich die Flüssigkeit dabei ganz dick und breiartig wurde, doch nur 12 Gran. 1 Th. schwefelsaure Thorerde war daher in 40 *Th. kochendem* Wasser gelöst geblieben.

Da wir gegenwärtig am unterschwefligsauren Natron

ein Mittel kennen gelernt haben, um Thorerde von den Basen der Cer-Gruppe zu scheiden, so habe ich eine neue Analyse des Monazits ausgeführt, wobei es mir gelang, in diesem Mineral einen Gehalt von 32,42 p.C. Thorerde nachzuweisen. Diess Resultat ist sehr erfreulich, da es jetzt möglich wird, Thorerde, diese seltenste Substanz, leichter zu erlangen, als diess bisher möglich war. — Thorerde liess sich bisher nur aus Thorit und Orangit darstellen. Beide Mineralien kommen in Norwegen vor, sind aber so selten, dass sie nur wenigen Chemikern zugänglich waren. Der Monazit (Edwardsit, Eremit) dagegen kommt viel häufiger vor. In Nord-Amerika findet er sich, in Begleitung von Sillimannit, Zirkon und Turmalin, im Staate New-York zu Norwich, zu Chester, zu Watertown und zu Yorktown. In Nord-Carolina in Crowder's Mountain. In Neu-Granada findet er sich im Rio Chico bei Antioquia. Am häufigsten kommt er aber in Russland vor, in der Nähe von Miask, im Ilmen-Gebirge. Dort findet er sich in einzelnen Krystallen, die manchmal über 100 Gran schwer werden, gewöhnlich aber nicht über 5—10 Gran wiegen, eingewachsen in Granit. Er zeigt sich aber auch nicht selten auf Granatgängen, die Miascit durchsetzen in Begleitung von Pyrochlor und Samarskit.

Zu meiner neuen Analyse des Monazits dienten 6 ausgesuchte besonders reine Krystalle, deren Gesammtgewicht 24,25 Gran betrug. Ihr spec. Gew. war 5,142.

Durch Glühen verlor ihr Pulver 1,50 p.C. Wasser. Nach dem Schmelzen des geglühten Minerals mit Natronhydrat erhielt man eine alkalische Lösung, die mit Salzsäure schwach übersäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Es zeigte sich dabei nur eine Spur von Schwefelzinn.

Schwefelsaure Magnesia und Ammoniak dagegen brachten einen beträchtlichen Niederschlag von phosphorsaurer Amoniak-Magnesia hervor, die 28,15 p.C. vom Gewicht des Monazits, Phosphorsäure enthielt. Die mit Natronhydrat geschmolzenen Basen wurden in Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit *Ammoniak gefällt.* In der filtrirten Flüssig*keit fanden sich nur noch 1,55* p.C. Kalk.

Der Ammoniakniederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen entfernt. Die Quantität der Sulfate betrug 114 p.C. vom Gewichte des Minerals.

24,30 Gran dieser Sulfate wurden in 2800 Gran Wasser gelöst mit 120 Gran unterschwefligsaurem Natron versetzt und zum Kochen gebracht. Es schied sich dabei unterschwefligsaure Thorerde ab, die nach dem Glühen 4,88 Gran Thorerde hinterliess.

Bei dem Gegenversuche durch Fällung einer Lösung von reiner schwefelsaurer Thorerde und schwefelsauren Cerbasen, in ähnlichem Verhältniss wie im Monazit, durch unterschwefligsaures Natron, ergab es sich, dass 1 Th. Thorerde in 1380 Th. Wasser gelöst geblieben war.

Obige 2800 Gran Wasser würden demnach 2,03 Gran Thorerde in Lösung gehalten haben. 24,30 Gran Sulfate der Monazitbasen enthielten mithin 4,88 + 2,03 = 6,91 Gran Thorerde. 100 Th. Monazit enthielten demnach 32,42 Th. Thorerde. Da 32,42 Th. Thorerde 52,07 Th. schwefelsaurer Thorerde entsprechen, so bleiben 61,93 Th. Sulfat für die Basen der Cergruppe. Nimmt man das mittlere Atomgewicht dieser Basen zu 687,5 an, so sind in obigem Sulfate 35,85 Th. Cerbasen enthalten.

Der Monazit bestand demnach aus:

		Sauerstoff.		Gefunden.	Angenom.
Phosphorsäure	28,15	15,77		25	25
Thorerde	32,42	3,93		6,23	6
(Ċe, L̇n, Ḋi)	35,85	5,21	5,65	8,95	9
Kalk	1,55	0,44			
Zinnoxyd	Spur				
Wasser	1,50				
	99,47				

Aus diesen Proportionen ergiebt sich, dass der Monazit ein Doppelsalz aus 2 At. phosphorsaurer Thorerde und 3 At. phosphorsauren Cerbasen ist. Seine Formel wäre daher:

$$2.\dot{T}h_3\ddot{\dot{P}} + 3.\dot{R}_3\ddot{\dot{P}}\ [\dot{R} = (\dot{C}e, \dot{L}n, \dot{D}i, \dot{C}a)].$$

Hierzu muss noch bemerkt werden, dass bei vorstehender

Analyse die Cerbasen nicht quantitativ geschieden wurden, da wir kein Mittel besitzen, um eine solche Scheidung bei kleinen Mengen mit Sicherheit ausführen zu können. Als mittleres Atomgewicht habe ich, bei der Annahme von 675 für Ceroxydul, 687,5 für Lanthanoxyd und 600 für Didymoxyd, die Zahl 687,5 für ein Gemenge dieser 3 Substanzen angenommen.

Für Thorerde habe ich die von Delafontaine angegebene Zahl von 823 angenommen, da diese Zahl besser mit meiner Analyse der aus Monazit dargestellten schwefelsauren Thorerde übereinstimmt, als die von Berzelius gefundene Zahl 844,9.

Noch muss ich einige Versuche anführen, die ich mit der aus dem Monazit abgeschiedenen Thorerde angestellt habe, um ihre Aechtheit und Reinheit ausser Zweifel zu setzen.

Die unterschwefligsaure Thorerde löste sich in feuchtem Zustande leicht in Salzsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel.

Nach dem Glühen hinterliess die unterschwefligsaure Thorerde reine Thorerde, als ein zartes weisses Pulver, ganz ähnlich der Magnesia. Von Natron konnte darin keine Spur gefunden werden. Die geglühte Thorerde war unlöslich in den meisten Säuren. Dagegen wurde sie beim Eindampfen mit Schwefelsäure unter Anschwellung gelöst.

Die wasserfreie schwefelsaure Thorerde löste sich leicht in kaltem Wasser. Als man eine Lösung von 1 Th. schwefelsaurer Thorerde in 20 Th. Wasser nach und nach bis zum Kochen erwärmte, schied sich wasserhaltige schwefelsaure Thorerde ab, in zarten wollähnlichen Fasern, die in kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit erfüllten und derselben die Consistenz eines dicken, grützähnlichen Breies gaben. Die Abscheidung der schwefelsauren Thorerde war aber dabei nicht vollkommen. 1 Th. schwefelsaure Thorerde blieb in 40 Theilen Wasser gelöst.

Ueberschüssiges Ammoniak fällte eine Lösung der schwefelsauren Thorerde vollständig. Der Niederschlag enthielt keine Schwefelsäure. Eine Lösung von schwefelsaurer *Thorerde in überschüssiges* kohlensaures Ammoniak ge-

tröpfelt, gab nur vorübergehend eine Fällung. Beim Umschütteln löste sich der Niederschlag vollständig auf.

Schwefelsaure Thorerde brachte mit Kaliumeisencyanür einen weissen Niederschlag hervor und wurde durch Galläpfeltinctur nicht gefällt.

Endlich habe ich noch die aus Monazit dargestellte und in der Wärme abgeschiedene wasserhaltige, schwefelsaure Thorerde untersucht. Sie bestand aus:

Thorerde	52,87
Schwefelsäure	32,11
Wasser	15,02
	100,00

Atomgewicht der Thorerde 823,2.

Nach Berzelius besteht dieselbe aus Thorit dargestellte Verbindung aus:

Thorerde	53,704
Schwefelsäure	31,923
Wasser	14,363
	99,995

Atomgewicht der Thorerde 755,5.

Nach Delafontaine besteht die aus Orangit dargestellte Verbindung aus:

Thorerde	52,51
Schwefelsäure	31,92
Wasser	15,68
	100,11

Atomgewicht der Thorerde 822,5.

XXVII.

Notizen.

1) Ein Reductionsproduct der Nitranisylsäure.

Als P. Alexeyeff nach Strecker's Vorgang Natriumamalgam auf Nitranisylsäure einwirken liess, erhielt er ebenfalls nicht eine Addition von Wasserstoff, sondern *eine blosse* Verminderung von Sauerstoff in der Säure (Ann. *der Chem. u.* Pharm. CXXIX, 343).

Die nach Zervas' Vorschrift aus Anisöl bereitete Säure nitrirte der Verf. durch successives Eintragen in schwach erwärmte rauchende Salpetersäure, setzte dann Wasser hinzu und befreite die ausgefallene Nitrosäure durch Lösen in Ammoniak und Wiederabscheiden vermittelst Salpetersäure von etwa beigemengtem Nitranisol.

Die mit Wasser übergossene Nitranisylsäure löst sich bei Zusatz von Natriumamalgam schnell auf und die gelbe Lösung giebt bei Zusatz von Salzsäure einen amorphen dunklen Niederschlag, der zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht wird. Schliesslich löst man den Rest in Ammoniak, setzt Salzsäure zur Lösung und erhält dann die neue Säure als amorphen orangefarbigen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag. Sie besteht bei 120° aus $C_{16}H_7NO_6$, bei 140° enthält sie $\frac{1}{2}$ bis 1 At. $\dot{H}$ weniger.

Ihre ammoniakalische Lösung reducirt Silbersalze nicht und giebt mit Chlorbaryum gekocht einen rothen krystallinischen Niederschlag, der bei 100° $C_{16}H_6BaNO_6 + 2\dot{H}$, bei 120° 1 At. Wasser weniger enthält. Vermischt man weniger concentrirte Lösungen mit einander, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle des Barytsalzes aus, die wahrscheinlich einen anderen Wassergehalt besitzen.

Die Entstehung dieser neuen Säure veranschaulicht die Gleichung $C_{16}H_7(NO_4)O_6 - O_4 = C_{16}H_7NO_6$.

---

2) Ueber die Aldehydnatur des Camphers.

Die Ansicht Berthelot's, dass der Campher ein Aldehyd, für welches die zugehörige Säure die Camphinsäure $C_{20}H_{16}O_4$ und der zugehörige Alkohol das Borneol seien, haben Tollens und Fittig (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX, 371) auf keine Weise bestätigt gefunden, wenigstens nach den gewöhnlichen Begriffen von Aldehyd etc. nicht.

Zunächst gelang es ihnen auf keine Weise den Campher *in die Camphinsäure* zu oxydiren, sondern das Product

der Behandlung mit Salpetersäure war stets Camphersäure nebst etwas Camphresinsäure.

Sodann war es nicht möglich, durch Behandlung mit Natriumamalgam den Campher in Borneol überzuführen, weder in alkoholischer noch in essigsaurer Lösung.

Ferner vermochten die Verf. keine Verbindung des Camphers mit sauren schwefligsauren Alkalien herbeizuführen.

Endlich misslang auch der Versuch, Camphersäure durch Reduction mittelst Jodphosphor und Wasser in Camphinsäure zu verwandeln.

Beiläufig bestimmten die Verf. den Schmelzpunkt der Camphersäure, den Brandes zu 62,5° angiebt, und fanden ihn zu 175—178°.

---

3) Einen dem Benzil isomeren Körper

erhielt P. Alexeyeff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 347) durch Behandlung von wasserfreiem reinen Bittermandelöl mit Natriumamalgam in Wasserbadwärme unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure. Die gelatinöse Masse giebt an Aether einen ölartigen gelben Körper ab, der über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, bei 314° siedet, 1,104 spec. Gew. hat, aus $C_{28}H_{10}O_4$ besteht, an der Luft sich nicht verändert, mit saurem schwefligsauren Natron keine Verbindung eingeht, nur schwer durch Salpetersäure angegriffen wird und mit Aetzkali gekocht keine Färbung des Benzils, aber anscheinend Benzoësäure giebt.

Da die gelatinöse Masse, nachdem sie mit Aether ausgezogen ist, das Natronsalz einer Säure hinterlässt, die mit der Benzoësäure die wesentlichsten Eigenschaften gemein hat, so interpretirt der Verf. die Reaction des Bittermandelöls auf Natrium, wobei die Kohlensäure ohne Wirkung ist, auf folgende Art:

$$3.C_{14}H_6O_2 + Na = 5H + C_{42}H_{13}NaO_6.$$

$$C_{42}H_{13}NaO_6 + 2\dot{H} = C_{28}H_{10}O_4 + C_{14}H_5NaO_4.$$

---

4) Einige interessante Krystallisationen.

Von Franz Štolba in Prag.

(Vorgetragen in der Versammlung des Lotos-Vereins zu Prag am 5. Februar d. J.)

1) Ungewöhnlich grosse Krystalle von chlorsaurem Kali.

Das bei uns im Handel vorkommende Salz dieses Namens bildet bekanntlich kleine irisirende Tafeln. Um so interessanter sind die Fragmente der vorliegenden Proben dieses Salzes, welche ich der Gefälligkeit des Chemikers Herrn Ostermann verdanke, und die von dem Unionswerk zu St. Helens in Lancashire stammen.

Nach Angabe des genannten Herrn erhält man beim Umkrystallisiren des daselbst im grossen Masstabe dargestellten Salzes mitunter Tafeln von 8 Zoll Länge und Breite und einer Linie Stärke. Dass diese Angabe nicht übertrieben ist, zeigt ein Blick auf dieses mehrere Zoll lange Krystallfragment. Die Bildung so grosser Krystalle erklärt sich leicht daraus, dass man bei dem dritten Umkrystallisiren sehr grosse Massen der warmen Salzlösung in grossen Bleipfannen äusserst langsam, nämlich erst in einigen Wochen auskühlen lässt. Nicht alle Krystallisationen zeigen das prachtvolle Farbenspiel in gleichem Grade; die Erfahrung hat gelehrt, dass sich die Krystalle, die diese Erscheinung am schönsten zeigen, nur aus besonders reinen und klaren Lösungen abscheiden. Auch die Spaltungsflächen dieser schief rhombisch krystallisirenden und parallel der Endfläche vollkommen theilbaren, ziemlich gleichseitigen 6-seitigen Tafeln, zeigen diese Erscheinung gleich schön.

2) Prachtvolle Alaun-Hexaëder.

Die vorliegende prächtige Krystalldruse rührt von einem Färber her und entstand durch eine freiwillige Verdunstung einer Auflösung des gewöhnlichen Ammoniakalauns in einem Holzgefässe, in welchem sich zufällig ein verkohlter Holzpflock befand. Auf diesem haben sich zahlreiche Hexaëder *meistens von 3, einige selbst von 5 Linien Kantenlänge abgesetzt.* Die Krystalle sind farblos, die

Oberfläche ist perlmutterglänzend. Die meisten Krystalle zeigen keine Spur einer Combination, nur einige Hexaëder zeigen an den frei entwickelten Ecken die Combination mit dem *Tetraëder*, wobei sich die Tetraëderflächen von den Hexaëderflächen sogleich durch den Glasglanz unterscheiden; die Krystalle sind nach den Oktaëderflächen unvollkommen spaltbar.

Interessant ist auch, dass sich mitten unter den Hexaëdern auch einige Oktaëder und Combinationen des Oktaëders mit dem Hexaëder befinden, Krystalle, die an dem Glasglanze leicht kenntlich sind. Um ganz sicher zu sein, ob diese Krystalle dem gewöhnlichen Ammoniakalaun oder dem sogenannten neutralen angehören, habe ich dieselben qualitativ und quantitativ untersucht und hierbei gefunden, dass die Substanz gewöhnlicher Ammoniakalaun sei. Ich sehe mich demnach genöthigt, mich den Ansichten derer anzuschliessen, welche die Fähigkeit des gewöhnlichen Alauns, unter günstigen Umständen in Hexaëdern zu krystallisiren, nicht leugnen.

3) Krystallisirtes Glas.

So uralt die Erfindung und Anwendung des Glases ist, so wurde erst im vorigen Jahrhunderte von Réaumur die interessante Beobachtung gemacht, dass dasselbe durch Glühen zwischen Asche oder einem Gemenge von Asche und Sand in einen eigenthümlichen porcellanähnlichen Zustand übergehen könne. Man nannte den so erzielten Zustand des Glases „Entglasung", die Substanz selbst entglastes Glas oder nach dem berühmten Erfinder Réaumur'sches Porcellan". — Wie man gegenwärtig weiss, beruht die Entglasung auf einer Krystallisation des Glases, welche je nach der Natur des Glases mehr oder minder leicht eintritt, wenn dasselbe längere Zeit bei seiner Erweichungstemperatur erhalten wird und sehr langsam auskühlen kann, wesshalb man das so erhaltene Product gegenwärtig krystallisirtes Glas nennt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Glas bekanntlich *ein Doppelsilicat* von kieselsauren Alkalien (Kali oder Natron *und Kali* und Natron) mit kieselsaurem Kalk, Silicaten

denen durch Absicht oder Zufall sehr häufig die Silicate anderer Basen wie der Thonerde, der Magnesia, des Eisenoxyduls, des Bleioxyds beigemengt sind.

Man hat nun früher geglaubt, die Entglasung habe darin ihren Grund, dass durch das Glühen zwischen Asche oder dergleichen, das Alkali theilweise oder gänzlich verdampfe und so ein Silicat von anderer Zusammensetzung und grösserem Kieselerdegehalte entstehe, das krystallinische Textur annimmt; diese Erklärung ist jedoch desshalb unrichtig, weil man Glas zwischen Gyps und Magnesia krystallisirt erhalten kann, ohne dass dasselbe, wie Prof. Otto und neuerdings Stas gezeigt haben, einen Gewichtsverlust erleidet. Eine Verflüchtigung des Alkali findet jedoch dann leicht statt, wenn man das Glas der Flamme längere Zeit aussetzt, ein Versuch, den man mittelst einer Bunsen'schen Gaslampe an einem Glasstäbchen leicht anstellen kann, und wo sich die Verflüchtigung des Alkali schon an der Flammfärbung zu erkennen giebt.

Führt man Versuche, das Glas krystallisirt zu erhalten, aus, so erhält man, eine *hinreichend lange Erhitzung vorausgesetzt*, entweder eine durch und durch krystallisirte Masse oder man erhält eine solche *neben* einem *amorph* gebliebenen Antheile. Im ersteren Falle hat das Glas ohne Aenderung seiner Zusammensetzung die krystallinische Textur angenommen; im letzteren aber hat es sich in einen krystallinischen schwer schmelzbaren und einen amorphen leicht schmelzbaren Antheil gesondert. Die Analyse dieser Antheile lehrt, dass der krystallisirte weniger Alkali und mehr Kiesel- und Thonerde enthält als der amorphe.

Die vorliegenden schönen Perlen krystallisirten Glases, an denen wir die Eigenschaften desselben deutlich wahrnehmen können, stammen aus einem Glasofen zu Morchenstern in Böhmen, in welchem farbige Glassätze erzeugt werden. Sie wurden unter der Holzasche dieses Ofens ausgelesen, unter die sie während der Bearbeitung zufällig gelangt sind.

Da in dem Aschenfalle eines derartigen, in seiner Construction von einem *gewöhnlichen* Glasofen etwas abweichenden *Ofens, eine sehr hohe* Temperatur herrscht und die

Asche erst in grösseren Terminen herausgenommen wird, so waren die Bedingungen der Krystallisation ziemlich dieselben wie bei der Anstellung des Réaumur'schen Versuches.

Unsere Proben bilden Stangen von 1 Zoll Stärke und bis 2 Zoll Länge und gehörten ursprünglich farbigen Glassätzen von gelber, grüner, blauer und rother Farbe an. Einige Stangen sind durch und durch krystallisirt, an anderen sehen wir neben dem weissen oder grünlich gefärbten krystallisirten Antheile noch den amorphen intensiv gefärbten.

Der krystallisirte Theil besteht aus zarten unter einander verwachsenen Fasern, er ist so hart, dass er Glas schneidet und mitunter am Stahle Funken giebt. In der amorphen Glasmasse eingeschlossen bildet er radiale, oft vollkommen runde Kugeln, welche Erbsengrösse erreichen. Am schönsten nehmen sich jene Stücke aus, die aus abwechselnden concentrischen Schichten des krystallisirten und des amorphen Antheiles bestehen; die Rinde ist stets krystallinisch.

Das krystallisirte Glas hat zwei sehr schätzbare Eigenschaften, welche vordem dessen technische Anwendung bedingten und in der Folge, wieder gehörig gewürdigt, demselben gewiss zu Ehren helfen werden; es ist nämlich 1. ungemein hart und in Folge dieses Umstandes gegen mechanische und chemische Einflüsse im hohen Grade widerstandsfähig, und 2. ein derartiger Leiter der Wärme, dass es Temperaturveränderungen gut verträgt. — Als noch das Porcellan hoch im Preise stand, hat man Reibschalen, Rührer, Tiegel u. dergl. aus krystallisirtem Glase verfertigt, Producte, welche in der Folge von der sich mächtig hebenden Porcellanindustrie verdrängt wurden, die wir aber in alten Sammlungen und Cabineten häufig genug sehen können.

Bezüglich der Fähigkeit des Glases, mehr oder minder leicht zu krystallisiren, zeigt sich die Zusammensetzung desselben von Einfluss; am leichtesten krystallisiren thonerde- und eisenoxydulreiche Natrongläser, z. B. das Glas der *französischen* Champagnerflaschen, ziemlich schwierig die *Bleigläser; Natrongläser* krystallisiren unter gleichen Um-

ständen leichter als Kaligläser. — Interessant ist, dass auch das gewöhnliche Glas aus einem in farblosen Prismen krystallisirten und einem amorphen Antheil besteht. Lässt man nämlich auf dasselbe Flussäuredämpfe einwirken, so wird der amorphe Antheil leichter angegriffen als der krystallisirte, und die Krystalle werden nach dem Auswaschen sichtbar.

Gegen diese Beobachtung Leydolt's wurde der Einwurf gemacht, dass die krystallinische Oberfläche des Glases nur eine Folge der bei der Einwirkung entstehenden krystallinischen Kieselfluormetalle sei; allein, diess auch zugegeben, so müssten die hervortretenden Krystalle denen des Kieselfluorkaliums oder -Natriums ähnlich sein, müssten eine gleiche Grösse zeigen u. s. w., was nicht der Fall ist.

5) Ueber Morin, Maclurin und Quercetin.

Herr Prof. Hlasiwetz hat der Wiener Academie eine in Gemeinschaft mit Dr. Pfaundler ausgeführte Untersuchung über das Morin, Maclurin und Quercetin und den Zusammenhang dieser Substanzen unter einander vorgelegt, deren hauptsächlichste Resultate sind:

Morin. Die Formel des wasserfreien Morins ergab sich zu $C_{24}H_8O_{10}$; diesem entspricht ein Morinhydrat $= C_{24}H_8O_{10} + 2.HO$. Die letztere Formel ist controlirt durch Verbindung des Morins mit Kali, Natron, Baryt, Zinkoxyd und durch ein Substitutionsproduct mit Brom.

Das Morin verwandelt sich unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs in saurer alkoholischer Lösung in eine isomere Modification von purpurrother Farbe (Isomorin), welche sehr leicht durch Alkalien und Temperatureinflüsse in Morin zurückverwandelt werden kann.

Wirkt der Wasserstoff in alkalischer Lösung auf Morin, so geht es gänzlich und ohne Bildung eines zweiten Products in Phloroglucin über.

$$C_{24}H_{10}O_{12} + 2H = 2(C_{12}H_6O_6).$$

Dieselbe *Veränderung erfährt* es durch schmelzendes *Kali, wobei sich noch etwas* Oxalsäure bildet.

Maclurin. Von diesem in einer früheren Untersuchung der Verf. als eine in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegbare Verbindung beschriebenen Körper wurde durch Behandlung mit Schwefelsäure und Zink ein neues interessantes Zersetzungsproduct erhalten, dem die Verf. den Namen *Machromin* geben. Es entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2.C_{14}H_6O_8 + 4H = C_{28}H_{10}O_{10} + 6.HO.$$

Protocatechusäure. Machromin.

Neben demselben findet sich Phloroglucin.

Dieses Product, dessen Reindarstellung gewisse Vorsichtsmaassregeln erfordert, ist weiss, krystallisirt und hat die Eigenthümlichkeit, sehr leicht durch Licht, Wärme und Oxydationseinflüsse blau zu werden, und zuletzt einen indigblauen amorphen Körper zu liefern, welcher wasserstoffärmer ist. Es giebt ausserdem einige prägnante Farbenreactionen.

Ganz anders wirkt der Wasserstoff auf Maclurin in alkalischer Lösung. Neben Phloroglucin wird hierbei ein nicht krystallisirt zu erhaltendes Product gebildet, welches nach der Gleichung:

$$2(C_{14}H_6O_8) + 6H = C_{28}H_{12}O_{10} + 6.HO$$

Protocatechusäure. Neues Product.

entstanden gedacht werden kann.

Quercetin. Dasselbe liefert bei der Zersetzung mit Aetzkali in der Hitze je nach der Dauer der Einwirkung:

1) *Quercetinsäure*, $C_{30}H_{10}O_{14}$. Diese schon früher beschriebene neuerdings untersuchte und anders formulirte Verbindung zerfällt bei weiterer Behandlung mit Kali nach dem Schema:

$$C_{30}H_{10}O_{14} + 2.HO + 2O = C_{16}H_6O_{10} + C_{14}H_6O_8.$$

Quercetinsäure. Quercimerinsäure. Protocatechusäure.

2) *Quercimerinsäure*, $C_{16}H_6O_{10}$. Die meisten Farbenreactionen der Quercetinsäure kommen auch dieser Säure zu, so besonders das Purpurrothwerden der alkalischen Lösung an der Luft und die blaue Färbung mit Eisenchlorid;

das für ihre Zusammensetzung bezeichnendste Verhalten ist das gegen schmelzendes Alkali. Dadurch zerfällt sie:

$$C_{16}H_6O_{10} + 2O = C_{14}H_6O_8 + C_2O_4.$$
Quercimerinsäure. Protocatechusäure.

3) *Protocatechusäure*, $C_{14}H_6O_8$, ist ein constantes Zersetzungsproduct des Quercetins, der Quercetinsäure und der Quercimerinsäure, wenn man die Behandlung dieser Verbindungen mit Aetzalkalien in der Hitze so lange fortsetzt, bis Proben der Schmelze im Wasser gelöst nicht mehr roth werden.

4) *Phloroglucin*, $C_{12}H_6O_6$. Seine aus dem Quercetin erhaltene Menge ist wechselnd, je nach der Dauer des Schmelzens, und am grössten, je länger dieses gedauert hatte.

5) *Paradatiscetin*, $C_{30}H_{10}O_{12}$. Eine Verbindung, die wegen ihrer Isomerie mit dem Datiscetin diesen Namen erhalten hat. Sie ist von gelblicher Farbe, schön krystallisirt, verbindet sich nach Art schwacher Säuren mit Basen und liefert mit Kali geschmolzen neuerdings Phloroglucin.

6) Ein Product, welches nicht isolirt werden konnte, möglicherweise ein secundäres eines der beschriebenen.

Es befindet sich in den Mutterlaugen, aus denen das Phloroglucin auskrystallisirt ist, und ist leicht erkennbar an einer schön violetten Färbung, die mit kohlensaurem Natron, und einer prächtig indigblauen Farbe, die mit concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Mehrere Reactionen und Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, die in der Abhandlung genauer hervorgehoben sind, bestimmen die Verf. das Morin als präformirten Bestandtheil des Quercetins anzunehmen. — Dieses vorausgesetzt lassen sich mit Ausnahme der Bildung des Paradatiscetins die anderen entstehenden Producte leicht erklären, wenn man dem Quercetin die Formel

$$C_{24}H_8O_{10} + C_{30}H_{10}O_{14} = C_{54}H_{18}O_{24}$$
Morin Quercetinsäure Quercetin

giebt, welche mit *den Analysen* desselben und einigen neu *dargestellten Verbindungen* im Einklange steht.

Dieser Formel entsprechend gestaltet sich die des Quercitrins zu $C_{66}H_{30}O_{34}$, und dieses zerfällt mit Säure in Isodulcit und Quercetin:

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C_{66}H_{30}O_{34}} + 2.HO = \underset{\text{Quercetin.}}{C_{54}H_{18}O_{24}} + \underset{\text{Isodulcit.}}{C_{12}H_{14}O_{12}}.$$

Das Paradatiscetin ist ein Körper, dessen Entstehung so wechselnd ist, dass, zumal eine Quercetinformel, die gleichmässig alle übrigen Producte erklären müsste, höher wäre, als die Quercetinverbindungen gestatten, die Verf. seine Bildung unerklärt lassen.

Sie machen darauf aufmerksam, dass eine Verbindung des Datiscins mit Quercitrin denkbar ist, welcher es seine Entstehung verdanken könnte, denn es wäre möglich, dass Datiscetin und Paradatiscetin identisch seien. Beide Körper sind ferner isomer mit dem Luteolin.

Ausser diesen genannten Producten beschreiben die Verf. noch zwei, welche aus Quercetin durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs entstehen. — Das eine derselbe, eine schwache Säure, entspricht der Formel $C_{14}H_8O_6$, und seine Entstehung ist:

$$\underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_{14}H_6O_8} + 4H = C_{14}H_8O_6 + 2.HO.$$

Bei der Oxydation mit Kalihydrat liefert es wieder Protocatechusäure. Das zweite, von dem ersteren schon durch seine Löslichkeitsverhältnisse wesentlich unterschieden und dadurch trennbar, liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die Analysen dieser Verbindung lassen mehrere Formeln zu; mit Berücksichtigung ihrer Zersetzung wäre $C_{26}H_{12}O_{10}$ annehmbar. Diese zerfiele:

$$C_{26}H_{12}O_{10} + 2.HO = \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_{14}H_6O_8} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_{12}H_6O_6}.$$

Zum Schluss heben die Verf. die unzweifelhaft grosse Bedeutung des Quercitrins, des Phloroglucins und der Protocatechusäure hervor, die nachgerade zu den verbreitetsten Körpern des Pflanzenreichs gezählt werden müssen, und *knüpfen* daran einige Andeutungen für spätere chemische *und physiologi*sche Untersuchungen.

6) Ueber einige Bromüre und über einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n-2} aus der Hexylreihe.

Concentrirte alkoholische Kalilösung wirkt nach Eug. Caventou (Compt. rend. t. LIX, p. 449) sehr lebhaft auf Hexylenbromür $C_6H_{12}Br_2$*); es verliert HBr und nach geeigneten Rectificationen erhält man bromirtes Hexylen $C_6H_{11}Br$. Diess ist eine klare bernsteingelbe Flüssigkeit, die nicht sehr angenehm riecht und zwischen 135 und 140° siedet.

Wenn man 1 Aeq. dieses $C_6H_{11}Br$ mit 2 Aeq. Brom zusammenbringt, so geschieht die Vereinigung mit solcher Heftigkeit, dass man das Bromür in Eis abkühlen muss und das Brom nur tropfenweise zufügen darf. Es bildet sich alsdann einfach gebromtes Hexylenbromür, $C_6H_{11}Br,Br_2$. Diess ist eine schwere Flüssigkeit, die durch Schütteln mit schwacher Kalilauge von etwas freiem Brom befreit wird und dann in der Leere zwischen 125—135° destillirt. An der Luft bräunt sich die Verbindung bald, ohne saure Dämpfe auszustossen.

Alkoholische Kalilösung wirkt ausserordentlich heftig auf dieses Bromür $C_6H_{11}Br,Br_2$; es scheidet sich viel Bromkalium ab und nach dem Rectificiren erhält man eine Flüssigkeit, welche in der Leere zwischen 45 und 83° überdestillirt. Brombestimmungen von bei 50 und bei 80° gesammelten Portionen zeigten, dass erstere Flüssigkeit noch mehr Brom enthielt als der Formel C_6H_9Br entspricht und die zweite weniger als die Formel des zweifach gebromten Hexylens, $C_6H_{10}Br_2$, erfordert. Obwohl der Verf. nicht genug einfach gebromtes Hexylenbromür hatte, um mit Sicherheit diese beiden Verbindungen nachweisen zu können, glaubt er doch sicher annehmen zu dürfen, dass sie bei Einwirkung von Kali auf das Bromür $C_6H_{11}Br,Br_2$ entstehen.

Erhitzt man das gebromte Hexylen $C_6H_{11}Br$ in ver-

*) Als Ausgangspunkt bei diesen Untersuchungen diente dem Verf. das Hexylhydrür aus amerikanischem Steinöl.

schlossenem Gefäss auf 140—160° mit concentrirter alkoholischer Kalilösung, so tritt noch ein HBr aus und man erhält einen neuen Kohlenwasserstoff, der ein höheres Homolog des Acetylens ist und die Formel C_6H_{10} hat. Derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 80—85° siedend; seine Dampfdichte wurde = 2,7938 gefunden, die berechnete ist 2,8372.

Man sieht, dass dieser Kohlenwasserstoff, den der Verf. *Hexoylen* nennt, isomer mit dem Diallyl ist, das bei 59° destillirt. Der Verf. ist in Würtz's Laboratorio damit beschäftigt, zu untersuchen, ob diese Isomerie sich weiter verfolgen lässt, und ob die noch darzustellenden Verbindungen des Hexoylens isomer oder identisch mit denen des Diallyls sind.

---

7) Ueber die Oxydationsproducte des Butylalkohols.

C. A. Michaelson (Compt. rend. t. LIX, p. 442) hat ebenso wie Würtz die Erfahrung gemacht, dass man den Butylalkohol selbst nach vielfach fractionirten Destillationen nie frei von Amylalkohol und gewöhnlichem Alkohol erhält. Er hat desshalb, wie auch schon Würtz vorschlug, den aus dem rohen Amylalkohol durch Destillation abgeschiedenen Butylalkohol in Jodüre umgewandelt und dann daraus leicht durch mehrere Rectificationen reines bei 117—122° siedendes Jodbutyl erhalten. Die Analysen dieses Products gaben:

				Berechnet.
Kohlenstoff	26,36	25,88	26,09	26,08
Wasserstoff	4,93	5,12	4,97	4,89

Dieses Jodür wandelt man durch essigsaures Silber in Butylessigsäureäther um und regenerirt daraus den Butylalkohol durch Kochen mit Kalilauge.

Eine kleine Probe des Alkohols über Baryt und dann über Natrium getrocknet gab folgende Zahlen:

			Berechnet.
Kohlenstoff	65,06	C_4H_9	64,86
Wasserstoff	13,47	H	13,51

12 Th. dieses reinen Butylalkohols wurden in kleinen Portionen einer Mischung von 20 Th. Schwefelsäure und 15 Th. in Wasser gelösten Kalibichromats zugefügt. Die Mischung erhitzt sich und es destillirt eine Flüssigkeit über, es ist aber nothwendig gegen das Ende der Operation noch etwas zu erwärmen. Vorzüglich zu Anfang der Reaction entweicht Kohlensäure.

Die erhaltene Flüssigkeit hinterliess bei 100° destillirt noch eine ziemliche Menge unangegriffenen Butylalkohols. Das unter 100° gesammelte Product wurde nach Behandlung mit Chlorcalcium und Bleioxyd mehrmals fractionirt destillirt. Der Siedepunkt erniedrigt sich dabei und man erhielt bei 59—61° eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Propylaldehyds.

	Gefunden.		Berechn. nach C_3H_6O.
Kohlenstoff	61,90	62,24	62,07
Wasserstoff	10,55	10,62	10,37

Dampfdichte gefunden 2,06; berechnet 2,01. Diese Bestimmungen wurden noch bestätigt durch Erhitzen des Aldehyds mit Silberoxyd und Wasser in einer verschlossenen Röhre. Durch Ausziehen mit Wasser erhielt man ein Salz von der Zusammensetzung des propionsauren Silbers. Silber gefunden 59,55, berechnet 59,66.

Die über 70° gesammelten Producte wurden destillirt, wobei zwischen 70 und 77° eine Flüssigkeit erhalten wurde, die nach mehrmaligen Rectificationen folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet C_4H_8O.
Kohlenstoff	65,56	66,66
Wasserstoff	11,32	11,11

Diese Zahlen entsprechen zwar nicht genau der Zusammensetzung des Butylaldehyds, die Flüssigkeitsmenge war aber zu gering für eine abermalige Rectification, ausserdem ist an der Bildung desselben der Theorie nach nicht zu zweifeln.

Die Bleisalze, welche durch Behandlung der Aldehyde mit Bleioxyd erhalten worden waren, wurden in Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Säure

durch kohlensaures Silber gesättigt. Die Analyse gab 57,35 Ag, während das buttersaure Silber 55,95, das propionsaure 59,66 Ag enthält. Das analysirte Salz war demnach ein Gemenge beider Verbindungen, wie man nach der Bildung der zwei Aldehyde vermuthen musste.

Der Butylalkohol giebt also bei Oxydation durch chromsaures Kali und Schwefelsäure Propylaldehyd, Butylaldehyd, Propionsäure, Buttersäure und Kohlensäure. Die Chromsäure greift demnach nicht nur den Wasserstoff, sondern auch einen Theil des Kohlenstoffs an und führt ihn in Kohlensäure über.

---

8) Ueber die Bildung des Kohlenoxyds bei Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali.

P. C. Calvert (Compt. rend. t. LIX, p. 441) suchte durch fernere Versuche die Ursache aufzufinden für die Verschiedenheiten, die zwischen seinen Angaben über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. XCII, 330) und denen Boussingault's (s. dies. Journ. XCII, 490) obwalten. Er fand, dass die Menge des Kohlenoxyds bei Absorption von Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali (mit 2 Aeq. Base, Kali oder Natron) wächst bei Erhöhung der Temperatur. Nach des Verf. Ansicht ist es wahrscheinlich, dass die Abweichungen in den Resultaten allein durch die verschiedene Temperatur bedingt wurden, unter der die beiden Chemiker arbeiteten.

XXVIII.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der wichtigsten vulkanischen Gesteine von Madeira und Porto-Santo.

Von

Dr. **H. Cochius.**

I.

Die grossartigen Resultate, zu welchen Bunsen vor etwa 15 Jahren durch die chemische Untersuchung der vulkanischen Gesteine von Island gelangt ist, haben der Gesteinsanalyse eine erhöhte Bedeutung verliehen und ermuntern zu neuen Untersuchungen auf diesem Gebiete. Vor dem Erscheinen jener Epoche machenden Arbeit legte man den Gesammt-Analysen der Gesteine nur insofern Werth bei, als man aus den Resultaten derselben durch Interpretation und Berechnung zur Erkennung der in den Gesteinen enthaltenen Mineralspecies zu gelangen suchte. Bei der grossen Mannigfaltigkeit der Verbindungen der Kieselsäure mit den verschiedenen Basen kann diese Interpretation indess nur bei solchen Gebirgsarten von Werth sein, die aus deutlich zu individualisirenden Fossilien bestehen, und die nur solche Mineralsubstanzen enthalten, deren sämmtliche Bestandtheile für jeden speciellen Fall vorher analytisch ermittelt sind. Die Interpretation kann ferner nur dann ein der Natur entsprechendes Resultat ergeben, wenn das specifische Gewicht der Gebirgsart übereinstimmt mit der berechneten Dichtigkeit, welche nach den relativen Mengen der einzelnen darin vorausgesetzten Mineralien dem Gemenge zukommen würde. Fernere Hülfsmittel für die Interpretation gewähren geognostische Erfahrungssätze, denen zufolge eben die Verbindung gewisser Mineralien den *petrographischen* Begriff bedingt, dann Beobachtungen *darüber, wie das* Vorhandensein bestimmter Mi-

neralspecies das gleichzeitige Dasein anderer Species entweder gestattet oder ausschliesst*).

Zweckmässige Behandlung der Gesteine mit Lösungsmitteln, namentlich mit Säuren, hat in manchen Fällen dazu geführt, Mineralspecies in zusammengesetzten Gesteinen erkennen zu lassen; namentlich erzielte Gmelin durch die Anwendung dieser Methode in der Analyse der Phonolithe Erfolge; indess führt auch dieses Verfahren bei den eruptiven Gesteinen, besonders bei denen der jüngeren vulkanischen Perioden, nicht zum Ziel. Man war also immer auf die meist bedenkliche *Interpretation* der Gesammtanalyse angewiesen, so lange man eben davon ausging, die Gebirgsarten als Gemenge gewisser Mineralspecies aufzufassen, und so lange die Auffindung und quantitative Bestimmung dieser *einzelnen Mineralspecies* Zweck der Untersuchung war.

II.

Bunsen erkannte den *Gesammtanalysen* zuerst die ihnen gebührende selbstständige Bedeutung zu**). Die vulkanischen Gesteine erscheinen zunächst als homogene, feurig-flüssige Massen; ihren petrographischen Charakter nehmen dieselben erst nach dem Erstarren an, indem sich einzelne bestimmt charakterisirte Fossilien ausscheiden, die in einer noch nicht gesonderten Grundmasse liegen oder neben einander als krystallinische Massen auftreten. Letzteres ist bei den jüngeren vulkanischen Erzeugnissen jedoch nur selten der Fall. Die meisten dieser Gesteine bestehen aus einer noch nicht oder nur zum geringen Theil in bestimmten Fossilien erscheinenden krystallinischen und aus einer amorphen Masse. Eine scharfe Sonderung dieser Gemengtheile, wie sie bei älteren plutonischen Gebilden, so bei vielen Graniten, durchführbar ist, lässt sich also bei den jüngeren vulkanischen Gesteinen nicht vornehmen. Die chemische Untersuchung einzelner, in ihnen gesonder-

*) Die wichtigsten dieser Sätze führt Naumann in seiner Geognosie p. 437 an. Vergleiche auch Abich: „Ueber die Natur des armenischen Hochlandes." Dorpat 1843 p. 70 u. ff.

**) Bunsen: „Ueber die Processe der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands" in Pogg. Ann. der Chem. u. Phys. LXXXIII, *p. 197—272.*

ter, bestimmt individualisirter Fossilien ist nicht ausführbar. Dagegen kann uns die Durchschnittsanalyse ein Bild von dem chemischen Charakter der *ursprünglich homogenen Grundmasse* geben, aus welcher sich die Gesteine in ihrer jetzigen Gestalt entwickelt haben. Sehr viele Gesteine neueren Ursprungs sind in ihrer Hauptmasse amorph, oder haben doch den Charakter eines so innigen Gemenges, dass sich ihre Durchschnittszusammensetzung ermitteln lässt.

Eine grosse Anzahl von derartigen Untersuchungen führte Bunsen zu Resultaten, welche einen überraschenden Einblick in die Quellen der Gesteinsbildung gewähren.

Bei der grössten Verschiedenheit in petrographischer und chemischer Beziehung zeigen die ältesten Gesteine Islands mit den jüngsten Laven und mit allen anderen Eruptivmassen dieser Insel einen höchst merkwürdigen Zusammenhang. Alle diese Gesteine zerfallen nämlich nach ihrer chemischen Zusammensetzung in zwei Hauptgruppen: in die *normaltrachytische* und in die *normalpyroxenische*, die sich, obgleich durch allmähliche Uebergänge verbunden, doch bestimmt unterscheiden lassen. Jede dieser Gruppen enthält petrographisch höchst verschiedene Gesteine, die jedoch in ihrer chemischen Zusammensetzung genau übereinstimmen. Die erste Gruppe enthält die kieselerdereichsten trachytischen Gesteine und stellt ein zweifach-saures Gemenge von Thonerde- und Alkali-Silicaten dar mit einem Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basen wie 3 : 0,596; Kalk, Magnesia und Eisenoxydul zeigen sich hier nur in sehr geringer Menge. Die zweite Gruppe, welche die kieselerdeärmsten basalt- und doleritähnlichen Gesteine umfasst, entspricht einem Gemenge zweifach-basischer Silicate, in welchem sich der Sauerstoff der Säuren zu dem der Basen wie 3 : 1,998 verhält; als Basen erscheinen Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Kali, Natron.

Zwischen dem Kieselsäuregehalt und dem Gehalt an Kalk und Magnesia findet ein fast immer constantes Verhältniss statt; dagegen zeigen sich im Verhältniss der Thonerde zum Eisenoxydul bedeutendere Schwankungen.

Die *Summe* dieser schwankenden Bestandtheile ist *indess wiederum fast constant.* Aus einer Reihe von Ana-

lysen verschiedener diesen beiden Gruppen angehöriger Gesteine ergiebt sich als Mittel:

	a) die normal-trachytische Zusammensetzung.	b) die normal-pyroxenische Zusammensetzung.
	t	p
Kieselerde	76,67	48,47
Thonerde u. Eisenoxydul	14,23	30,16
Kalkerde	1,44	11,87
Magnesia	0,28	6,89
Kali	3,20	0,65
Natron	4,18	1,96
	100,00	100,00

Bunsen fand ferner, dass in allen nicht metamorphischen Gesteinen von Island, deren chemische Zusammensetzung nicht einem dieser Typen entspricht, der Sauerstoffgehalt der Basen zu dem der Säure stets zwischen 0,579 und 1,948 schwankt, wenn für den Sauerstoffgehalt der Säure die Zahl 3 gesetzt wird. Alle anderen Gesteine verhielten sich *in dieser Beziehung* also nur wie Producte, hervorgegangen aus der Verschmelzung zweier Grundmassen von der normal-trachytischen und der normal-pyroxenischen Zusammensetzung.

Bunsen nahm nun an, sämmtliche Gesteine seien wirklich aus diesen beiden Grundmassen hervorgegangen, und berechnete in gleich näher zu erörternder Weise die Zusammensetzung einer Reihe von Mischlingsgesteinen, welche dieser Annahme zu Folge möglicherweise hätten vorkommen können. Die Resultate seiner *Rechnung* verglich er mit den durch die *chemische Analyse* ermittelten Resultaten und fand die auffallendste Uebereinstimmung, so dass die Richtigkeit jener Annahme als bewiesen betrachtet werden muss.

Mit Rücksicht auf meine im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen muss ich auf diese von Bunsen ausgeführte Berechnung hier näher eingehen.

Bezeichnet man mit S den Procentgehalt an Kieselsäure in einem dieser Mischlingsgesteine, mit s den Kieselsäuregehalt in der normaltrachytischen, mit σ die entsprechende Grösse in der normalpyroxenischen Masse, so ergiebt sich einfach die folgende Gleichung, in welcher α die Menge

der normalpyroxenischen Masse bezeichnet, mit der ein Gewichtstheil der normaltrachytischen Masse gemengt werden muss, um das betreffende Mischlingsgestein zu erzeugen:

$$\text{(I.)} \qquad \frac{s-S}{S-\sigma} = \alpha$$

Nachdem auf diese Weise α ermittelt ist, lassen sich leicht alle übrigen Bestandtheile des Mischlingsgesteins berechnen. Der Werth für jeden derselben ergiebt sich aus der Formel:

$$\text{(II.)} \qquad 1 = \frac{(\alpha p_0 + t_0)}{\alpha+1} + \frac{(\alpha p_1 + t_1)}{\alpha+1} + + .. + \frac{(\alpha p_n + t_n)}{\alpha+1},$$

in welcher Formel p_0, $p_1 \ldots p_n$ das Gewicht der einzelnen Bestandtheile in einem Gewichtstheile des normalpyroxenischen Gesteins bezeichnet, während durch t_0, $t_1 \ldots t_n$ das Gewicht derselben Bestandtheile in der Einheit des normaltrachytischen Gesteins ausgedrückt wird.

Nach diesen Formeln berechnete nun Bunsen eine Tabelle aller *theoretisch möglichen* Mischungsgesteine und verglich mit den so erhaltenen Werthen die durch die *Analyse* ermittelten Resultate. Ueberall zeigte sich die auffallendste Uebereinstimmung, so dass die Annahme zum bewiesenen Gesetz wurde. *Alle nicht metamorphischen Gesteine Islands*, so weit sie der Analyse unterworfen wurden, *gehören also entweder einer der beiden Normalmassen an, oder erscheinen als ein Mischlingsgestein aus diesen beiden Massen.* Auch die neuesten Laven der isländischen Vulkane entsprechen diesem Gesetze; ebenso fügen sich demselben diejenigen vulkanischen Gesteine des armenischen Hochlandes, deren Durchschnittsanalyse Abich in seinem oben erwähnten Werke mittheilt.

Bunsen gelangt somit zu folgenden Schlüssen: „Die ursprünglichen Gebirgsarten Islands und wahrscheinlich des armenischen Vulkansystems können aus gesonderten oder combinirten Ergüssen *nur zweier*, von der speciellen Situation der jetzigen Vulkane unabhängigen Heerde abgeleitet werden. Der eine dieser Heerde hat die trachytischen, der andere *die pyroxenischen* Gesteine geliefert, während in

beiden in Gemeinschaft eine Reihe von Mittelgliedern hervorgegangen ist, die Bunsen tracheo-pyroxenische nennt*).

Beobachtungen, welche Bunsen an vielen basaltischen und trachytischen Gangdurchsetzungen gemacht hat, bestätigen die Richtigkeit dieser Ansicht; man kann bei solchen Gangdurchsetzungen oft die Verschmelzung der beiden Normalmassen direct beobachten. So führt Bunsen einen Fall an, in welchem ein conglomeratisches Pyroxengestein von einem Trachytgang durchsetzt ist; das Gestein erscheint im Innern rein weiss und wird nach der Peripherie hin, je mehr es sich der umgebenden Pyroxenmasse nähert, *allmählich* immer dunkler und eisenhaltiger. Die Analyse des inneren Trachyts ergiebt die normaltrachytische Zusammensetzung, während das umschliessende Gestein die normalpyroxenische zeigt. Die in Farbe und Aussehen veränderte Substanz der Grenzregion zwischen dem Gange und dem umschliessenden Gestein hat eine chemische Zusammensetzung, die genau mit derjenigen übereinstimmt, welche für ein Mischlingsgestein von 0,5923 Gewichtstheilen Normalpyroxenmasse auf einen Gewichtstheil Trachytmasse durch die Rechnung erhalten wird. Dem entsprechend zeigen sich die deutlichsten Spuren einer seitlichen Schmelzung, welche die trachytische Gangmasse in der Grenzregion erlitten hat, welche jedoch nicht bis in den Kern des Ganges eingedrungen ist. Die Mischlingsgesteine können somit aus schon erstarrten dem ersten Heerde entstammenden Gebirgsmassen, die von glühend flüssigen Massen des zweiten Heerdes durchbrochen werden, entstehen. Ihre Bildung erfordert nicht die Annahme, dass eine Verschmelzung der beiden Grundmassen nur bei einem gleichzeitigen Ausbruch beider Heerde im feurig-flüssigen Zustande erfolgt ist.

Aus den angeführten Untersuchungen ergiebt sich, dass ein Silicatgemenge von unveränderter chemischer Zusammensetzung beim Erstarren sich in Gesteine von sehr verschiedenem mineralogischen und petrographischen Charakter verwandeln kann. Bei Laven, welche demselben

*) *Pogg.* Ann. LXXXI, 562.

Vulkan, ja demselben Krater in kurzen Zeitintervallen entströmt sind, zeigt sich oft grosse Verschiedenheit in mineralogischer Beziehung bei gleicher *chemischer* Durchschnittszusammensetzung. Andere Einflüsse müssen also diese Verschiedenheiten hervorgebracht haben. Ueber die Natur dieser Einflüsse können wir uns bis jetzt nur annähernd ein Bild verschaffen. Von sehr grossem Interesse sind indess auch in dieser Beziehung die Versuche Bunsen's, durch welche derselbe bewiesen hat, dass die Erstarrungstemperatur abhängig ist von dem auf ihnen lastenden Druck. Bunsen hat gezeigt, dass der Erstarrungspunkt des Wallraths bei einem Drucke von 156 Atmosphären um mehr als 3° C. höher ist als im offnem Gefäss; ein ähnliches Resultat fand er beim Paraffin. Die vulkanischen Druckkräfte messen sich nach Tausenden von Atmosphären; es ist also als erwiesen zu betrachten, dass das Erstarren der plutonischen Gebirge und somit die chemische Natur der sich darin aussondernden Fossilien oder krystallinischen Gemengtheile, vom *Drucke* abhängig ist.

III.

Nach den geschilderten Entdeckungen Bunsen's erscheint es in hohem Grade wünschenswerth, dass auch die Eruptivgesteine anderer Hochländer zahlreichen Analysen unterworfen werden, damit festgestellt werde, in wie weit das für Island und Armenien bewiesene Gesetz allgemeine Giltigkeit beanspruchen kann, in wie weit die vulkanischen Gebirge in verschiedenen Gegenden der Erdoberfläche aus *chemisch* gleichen Quellen geflossen sind.

Erfolgreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand hat Streng*) 1853 veröffentlicht. Derselbe findet zunächst durch die Analyse einiger vulkanischer Gesteine von Island und den Faröern, sowie dreier Trachyte aus Ungarn, dass bei diesen Gesteinen die nach dem Bunsen'schen Gesetz berechnete Zusammensetzung der durch die Analyse ge-

*) Beitrag zur Theorie der vulkanischen und plutonischen Gesteinsbildungen *von August Streng* in Pogg. Ann. der Chem. u. *Phys. XC, 103—173.*

fundenen entspricht; die ungarischen Trachyte sind Mischlingsgesteine mit überwiegend normalpyroxenischer Masse.

Streng hat ferner eine Reihe von Graniten aus dem Riesengebirge und den Central-Karpathen, sowie einige Granite des Harzes analysirt. Diese Granite stimmen in ihrer Durchschnittszusammensetzung mit der von Bunsen für die isländischen Gesteine gefundenen normaltrachytischen und der normalpyroxenischen Grundmasse. Der normalpyroxenischen Grundmasse selbst nähert sich ein von Bischof untersuchtes böhmisches Hornblendegestein. Diese Resultate lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass auch für die Bildung der *älteren plutonischen* Gesteine ähnliche Gesetze gelten, wie für die Entstehung der jüngeren vulkanischen Erzeugnisse. Die am meisten sauren, ebenso wie die basenreichsten Endglieder der älteren plutonischen Gebirgsformation nähern sich, obwohl mineralogisch davon im höchsten Grade verschieden, chemisch in überraschender Weise den entsprechenden Gesteinen der neueren vulkanischen Zeit. Auch die ältesten plutonischen Gesteine scheinen somit zweien chemisch verschiedenen Quellen ihren Ursprung zu verdanken, durch deren Verschmelzung die Mittelglieder entstanden sind.

Die quarzführenden Porphyre des Harzes, welche Tribolet*) untersucht hat, zeigen ebenfalls die Durchschnittszusammensetzung der trachytischen Normalmasse oder erscheinen als Mischlingsgesteine, in denen die pyroxenische Beimengung gegen die trachytische Hauptmasse sehr zurücktritt. Auch ihre Zusammensetzung deutet somit auf eine gemeinsame Quelle mit den von Bunsen und Streng untersuchten Gesteinen hin.

Indess ist für die älteren plutonischen Gesteine doch noch nicht eine hinreichende Zahl von Durchschnittsanalysen vorhanden, und die Resultate einzelner von diesen Analysen ergeben noch bemerkenswerthe Abweichungen, so dass das Gesetz, welches Bunsen für die vulkanischen Gesteine von Island und Armenien bewiesen hat, sich noch nicht als ein allgemein giltiges Naturgesetz hinstellen lässt.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII, 327.

Auch für andere *vulkanische* Länder ist eine Bestätigung desselben noch erforderlich. Namentlich erscheint demnach eine Feststellung der Durchschnittszusammensetzung der wichtigsten Gesteine für solche Gebirgsländer wünschenswerth, in denen eine vulkanische Thätigkeit in den verschiedensten Perioden der Erdbildung deutlich nachweisbar ist. In dieser Beziehung sind die an der Nordwestküste Afrikas belegenen Inselgruppen besonders bemerkenswerth, zumal da die geologischen Verhältnisse derselben durch die Arbeiten ausgezeichneter Naturforscher verhältnissmässig genau bekannt sind. — Durch die Güte des Herrn Dr. Georg Hartung in Heidelberg, Verfasser der neuesten, höchst werthvollen Werke über die Azoren, über Gran Canaria, sowie über Madeira und Porto-Santo, wurde ich in Besitz einer Anzahl von Handstücken gesetzt, welche die wichtigsten vulkanischen Gebirgsarten von Madeira und Porto-Santo darstellen und von Herrn Hartung, als für die Analyse besonders geeignet, ausgewählt wurden. Ich entschloss mich um so lieber, diese Gesteine zu untersuchen, da Bunsen die Analysen mehrerer Laven von S. Miguel bereits in dem 1860 von G. Hartung herausgegebenen Werke über die Azoren*) veröffentlicht hat, und da somit ein Ueberblick über die chemische Natur der wichtigsten, auf jenen Inseln vorkommenden vulkanischen Gesteine leichter zu erreichen war.

IV.

Die Canarien, die Azoren und die Inseln der Madeira-Gruppe müssen als die Gipfel von Gebirgsstöcken betrachtet werden, welche, zum grössten Theil unter den Meeresspiegel gelegen, von Diabas- und Hypersthenit-Gesteinen und ähnlichen älteren Eruptivmassen gebildet werden. Ueber denselben erscheinen phonolithische, trachytische, basaltische, doleritische und trachy-doleritische Gebirgsmassen, endlich Laven neuesten Ursprungs. Auf Madeira treten jene älte-

*) Die Azoren in ihrer äusseren Erscheinung und nach ihrer geognostischen *Natur geschildert* von Georg Hartung. Leipzig *1860, p. 95—98 u. 291—293.*

sten Eruptivgesteine nur vereinzelt hervor; auf Porto-Santo sind dieselben bisher noch nicht gefunden worden. Die aus dem Meere hervorragenden Gebirgsmassen dieser beiden Inseln bestehen vornehmlich aus pyroxenischen Gesteinen. Neben den eigentlichen Basalten, die die Grundmasse bilden, finden sich häufig Abänderungen derselben, die den Trachydoleriten und Doleriten nahe kommen. Einzelne Dolerite kommen vor; Trachydolerite sind häufig. Die Trachyte erscheinen meist in verhältnissmässig geringen Massen in den oberen Schichten. Vulkanische Producte der allerneuesten Zeit enthalten die Inseln Madeira und Porto-Santo nicht.

Die von mir chemisch untersuchten Gesteine repräsentiren nun die angeführten Hauptgruppen in folgender Weise: Zu den Trachyten gehören die Gesteine I, II, III, IV, zu den Basalten VIII, IX und X, während V, VI und VII als Trachydolerite aufzufassen sind. Die petrographische Bestimmung derselben verdanke ich Herrn Dr. G. Hartung, aus dessen in diesem Jahre erschienenen Werke*) auch die vorstehenden Angaben über die geognostischen Verhältnisse der Inseln entnommen sind.

I. *Porto-Santo.* Das Handstück gehört dem Trachytzuge an, der sich von *Pico da Castello* über die Portella gegen die südliche Küste erstreckt, in der Nähe der Oertlichkeit, die Casas velhas genannt wird.

Trachyt von dunkelgrauer, sehr compacter Grundmasse mit kleinen aber ziemlich zahlreichen Einmengungen von Feldspath (Sanidin) und Hornblende. Das Gestein zeigt ein frisches Ansehen und erinnert an den Trachyt der Wolkenburg (Siebengebirge).

II. *Madeira*, Thal von Porto da Cruz, Höhe der sogenannten Abelheira.

Trachyt. In einer hellgrauen, feinkörnigen Grundmasse unterscheidet man mit der Lupe viele, oft metallisch glänzende Punkte; daneben zeigen sich schwarze Körnchen, die wahrscheinlich dem Augit angehören, und einzelne

*) G. Hartung. Geologische Beschreibung der Inseln Madeira und Porto-Santo. Leipzig 1864.

weisse Feldspaththeilchen in kaolinartiger Umwandlung. Der Magnet zieht aus dem Pulver zahlreiche schwarze Theilchen. Das Gestein erscheint ziemlich zersetzt, lässt sich in kleinen Stücken leicht zerbröckeln und zeigt ein dolomitartiges Ansehen.

III. *Porto-Santo*, Gipfel des Pico do Facho. *Trachyt* von porphyrartigem Ansehen. In einer bräunlichen, äusserst compacten Grundmasse, die ein alt-trachytisches Gepräge trägt, sind zahlreiche, einige Linien grosse Krystalle von Sanidin und Hornblende eingelagert.

IV. *Porto-Santo*, Pico de Baixo. *Trachyt* von hellgrauer rauher Grundmasse. Das Gestein erscheint durch zahlreiche mit der Lupe sichtbare, kleine Feldspathkrystalle feinkörnig; nur selten kommen einzelne grössere Krystalle als Ausscheidungen vor.

V. *Porto-Santo*, aus den Gängen der westlichen Hügelkette.

*Trachydolerit**) (nach Herrn Professor Blum's Ansicht ächte Trachydolerit-Lava). Eine hellgraue, höchst feinkörnige Grundmasse enthält einzelne, einige Linien grosse Feldspathkrystalle (Sanidin) und kleine Körnchen von Augit. Die Einmengungen sind sehr sparsam. Das Gestein hat ein trachytisches Ansehen.

VI. *Madeira*, Porto da Cruz. Das Gestein kommt in einer mächtigen, sehr schön säulenförmigen Schicht unfern und zum Theil unter dem mit II. bezeichneten Trachyt der Abelheira vor.

Trachydolerit. In der ziemlich dunkelgrauen Grundmasse des höchst feinkörnigen Gesteins unterscheidet man mit der Lupe weisse Feldspaththeilchen und schwarze Körnchen, wahrscheinlich Augit.

VII. *Madeira*, Rabaçal. Das Handstück gehört einem trachydoleritischen Gange an, welcher ein rothes Schlackenagglomerat durchsetzt.

Trachydolerit mit überwiegend *basaltischem* Charakter.

---

*) Die Handstücke III, IV u. V hat Herr W. Reiss mitgebracht und *mir durch Vermittelung des Herrn* Dr. Hartung gütigst überlassen.

In der feinkörnigen, lichtgrauen Grundmasse erscheinen zahlreiche grössere und kleinere Körner von Olivin.

VIII. *Madeira.* Arrebentaõ.

Basalt von dunkelgrauer, dichter Grundmasse mit zahlreichen kleinen Körnchen von Augit und Olivin.

IX. *Madeira*, Caminho Novo. *Basalt* von dunkelgrauer dichter Grundmasse mit zahlreichen Körnchen von Augit und Olivin.

X. *Madeira*, Ribeira de S. Jorge unfern der Lignitschicht.

Basalt, dicht und dunkel, sehr compact.

V.

Die Analyse der Gesteine geschah im Allgemeinen nach folgenden Methoden:

Die fein gepulverte und geschlämmte Substanz wurde mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; die überschüssige Schwefelsäure wurde durch vorsichtiges Erhitzen über freiem Feuer vertrieben und die erkaltete Masse mit concentrirter Salzsäure übergossen. Nach längerer Einwirkung derselben wurden die gebildeten schwefelsauren und salzsauren Salze in Wasser aufgelöst; in einzelnen Fällen musste die Behandlung mit den genannten Säuren wiederholt werden, um eine vollständige Zersetzung des Gesteins zu erzielen. In der klaren Lösung wurden die schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum in Chlorverbindungen der Metalle verwandelt und durch Filtration von dem gebildeten schwefelsauren Baryt getrennt. Letzterer wurde durch kohlensaures Natron zersetzt oder in Schwefelsäure aufgelöst, so dass auch die in diesem Niederschlage enthaltenen kleinen Mengen anderer Salze berücksichtigt wurden, wenn solche nicht in allzu geringer Quantität vorhanden waren.

Die Trennung der an Chlorwasserstoffsäure gebundenen Basen des Gesteins erfolgte nun in der Weise, dass zunächst durch Ammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd gefällt wurden. Ein reichlicher Zusatz von Salmiak verhin-

hinderte möglichst die gleichzeitige Fällung von Magnesia. Der Niederschlag wurde nach längerem Kochen in der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Filtriren von derselben getrennt, im Platintiegel sehr stark — zuletzt über dem Gasgebläse — geglüht, gewogen und mit der von Alexander Mitscherlich*) angegebenen Mischung von 8 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 3 Gewichtstheilen Wasser in einem Kolben erhitzt.

Die Auflösung erfolgte leicht und vollständig; ungelöst blieben neben der Kieselsäure des Filtrums nur kleine Mengen von schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Kalk die in Folge eines geringen Kohlensäuregehaltes des Ammoniaks als kohlensaure Salze gefällt worden waren; der schwefelsaure *Kalk* wurde bestimmt und als Kalk in Rechnung gebracht. Aus der schwefelsauren Lösung wurde darauf nach Zusatz von Weinsteinsäure das Eisen durch Ammoniak und Schwefelammonium als Schwefeleisen gefällt und auf die gewöhnliche Weise als *Eisenoxyd* bestimmt. Der Thonerdegehalt ergab sich annähernd aus dem Verlust; gleichwohl wurde die Thonerde aus dem Filtrate — nachdem dieses mit Salzsäure behandelt, vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration getrennt, getrocknet und zur Zerstörung der Weinsteinsäure stark geglüht worden war, — durch Ammoniak gefällt und direct bestimmt; geringe Mengen von Baryt, Kalk und Magnesia, die sich häufig auch in diesem Filtrate befanden, wurden gleichfalls berücksichtigt.

Die vom Eisenoxyd und der Thonerde getrennte Salzlösung wurde zur Trockniss eingedampft, dann, nachdem der Salmiak vertrieben worden, in Wasser gelöst und mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak behandelt.

Der Niederschlag enthielt kohlensauren Baryt und meistens auch Magnesia und Thonerde in sehr geringen Mengen. Dieser Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst; rch vorsichtig hinzugesetzte Schwefelsäure wurde der ryt entfernt, worauf die Thonerde durch Ammoniak, die

*) *Dies. Journ. LXXXI, 111.*

Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt wurden.

Die von den ungelösten kohlensauren Salzen getrennte Flüssigkeit wurde wiederum zur Trockne eingedampft; sofern der Kalk schon vollständig ausgefällt war, wurde nach Vertreibung der Ammoniaksalze in der concentrirten Lösung des Rückstandes die *Magnesia* durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak nach der von Schaffgotsch beschriebenen Methode von den Salzen der Alkalien getrennt; nach circa 24 Stunden wurde das ungelöste Magnesiasalz von der Lösung geschieden und die Magnesia aus demselben als solche gewonnen.

Die Alkalien wurden mit Berücksichtigung der von A. Mitscherlich angegebenen Vorsichtsmaassregeln*) in der Lösung bestimmt, nachdem wiederum die Ammoniaksalze vertrieben waren, und zwar wurde das *Kali* als Kaliumplatinchlorid, das *Natron* als schwefelsaures Salz gewogen.

Nachdem auf diese Weise die Menge der einzelnen im Gestein enthaltenen basischen Oxyde festgestellt worden war, ergab eine zweite Analyse, welche der ersten zugleich als Controle diente, den Kieselsäuregehalt direct. Zur Ermittelung desselben wurde das geschlämmte Pulver der zu untersuchenden Substanz mit kohlensaurem Natron geschmolzen und die *Kieselsäure* auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Der Gang der weiteren Untersuchung war dem oben geschilderten Verfahren sehr ähnlich; nur wurde bei diesen Analysen die Magnesia meist als phosphorsaures Salz gewogen.

Der Glühverlust (gewöhnlich übereinstimmend mit dem Wassergehalte) wurde nach sehr starkem Glühen des in kleine Stücke zertheilten Gesteins über dem Gasgebläse ermittelt; diess Glühen wurde so lange fortgesetzt, bis kein durch erneute Erhitzung herbeigeführter Gewichtsverlust mehr nachzuweisen war.

Neben der geschilderten Untersuchungsweise wandte ich bei der Analyse mehrerer Gesteine noch andere Methoden zur Trennung einzelner Bestandtheile an, deren spe-

*) S. die erwähnte Abhandlung.

cielle Angabe indess der beschränkte Raum hier nicht gestattet.

VI.

Da es mir bei der vorliegenden Arbeit wesentlich darauf ankam, die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit der Zusammensetzung der Bunsen'schen Normalgesteine zu vergleichen, so theile ich umstehend die Resultate der Analysen in der Weise mit, dass die angegebene Zusammensetzung auf 100 Theile *wasserfreier Substanz* berechnet ist; ein etwaiger Gehalt an Eisenoxyd ist immer auf Eisenoxydul reducirt worden. — Zum Verständniss der mitgetheilten Tabellen habe ich noch Folgendes zu bemerken:

Die Tabelle I enthält neben der in dieser Weise angegebenen Zusammensetzung der Gesteine in der neunten Colonne den Glühverlust in Gewichtsprocenten, in der zehnten das specifische Gewicht der Gesteine. Der Sauerstoffgehalt der einzelnen Bestandtheile wird durch die kleineren Zahlen in jeder Rubrik ausgedrückt; die eilfte Colonne endlich giebt das Verhältniss an, welches zwischen dem Sauerstoffgehalt der Säuren und dem der Basen stattfindet.

In der II. Tabelle sind die durch die Analyse gefundenen Resultate mit den entsprechenden theoretischen Werthen zusammengestellt, welche nach den auf pag. 133 angegebenen Formeln für dasjenige Mischlingsgestein aus normaltrachytischer und normalpyroxenischer Masse berechnet wurden, welches mit dem vorliegenden Gestein gleichen oder annähernd gleichen Gehalt an Kieselsäure haben würde. Durch α wird hier die Menge der normalpyroxenischen Masse bezeichnet, die mit einem Gemengtheil normaltrachytischer Masse gemischt werden müsste, um ein Mischlingsgestein von der vorliegenden Zusammensetzung zu geben.

Tabelle I.

Nummer des Gesteins. Vgl. p. 138.	Kieselerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Kalkerde.	Magnesia.	Kali.	Natron.	Summa.	Glühverlust.	Specifisches Gewicht.	Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Säuren zu dem der Basen.
III.	69,30 35,98	18,19 8,56	4,00 0,89	2,01 0,57	0,52 0,03	Spuren	5,98 1,55	100	0,53	2,62	3 : 0,967
IV.	66,99 34,77	16,20 7,57	3,95 0,88	0,77 0,22	1,91 0,76	2,78 0,47	7,40 1,90	100	2,60	2,89	3 : 1,018
I.	64,65 33,57	19,24 9,00	5,18 1,15	4,22 1,20	0,90 0,36	2,53 0,43	3,28 0,84	100	0,9	2,505	3 : 1,160
II.	61,57 31,97	16,96 7,94	9,65 2,14	4,05 1,16	0,80 0,18	3,32 0,59	3,65 0,94	100	2,79	2,57	3 : 1,216
V.	56,49 29,33	22,08 10,30	5,11 1,14	5,49 1,56	3,00 1,20	2,06 0,35	5,77 1,49	100	1,89	2,43	3 : 1,640
VII.	56,40 29,29	21,47 10,05	12,46 2,76	2,39 0,67	1,82 0,73	Spuren 0	5,46 1,41	100	3,35	2,92	3 : 1,600
VI.	54,07 28,08	13,65 6,38	17,17 3,81	4,99 1,43	0,26 0,10	4,27 0,71	5,59 1,44	100	1,17	2,83	3 : 1,482
VIII.	53,88 27,97	19,83 9,28	9,42 2,09	5,13 1,46	3,55 1,42	Spuren 0	8,19 2,11	100	0,66	2,88	3 : 1,754
IX.	46,26 24,02	20,40 9,55	12,83 2,85	9,89 2,83	6,09 2,43	Spuren 0	4,53 1,17	100	0,96	2,97	3 : 2,352
X.	44,01 22,85	21,81 10,21	14,60 3,24	9,93 2,84	5,12 2,05	0,57 0,10	3,96 1,02	100	3,00	3,04	3 : 2,555

Tabelle II.

Nummer des Gesteins. Vergl. p. 138.	III.		IV.		I.		II.		V.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Kieselerde	69,30	69,63	66,99	66,18	64,65	64,74	61,54	61,25	56,49	56,76
Thonerde u. Eisenoxydul	22,19	18,25	20,15	20,15	24,42	20,99	26,61	22,95	27,19	25,48
Kalkerde	2,01	4,02	0,77	5,32	4,22	5,84	4,05	7,14	5,49	8,79
Magnesia	0,52	1,92	1,91	2,74	0,90	3,07	0,80	3,89	3,00	4,95
Kali	Spuren	6,18	2,78	2,25	2,53	2,12	3,32	4,77	2,06	1,40
Natron	5,98		7,40	3,36	3,28	3,24	3,65		5,77	2,62
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	$\alpha = 0{,}3314$		$\alpha = 0{,}5923$		$\alpha = 0{,}7332$		$\alpha = 1{,}207$		$\alpha = 2{,}402$	

Nummer des Gesteins. Vergl. p. 138.	VII.		VI.		VIII.		IX*).		X.	
Kieselerde	56,40	56,76	54,07	54,00	53,88	54,00	46,26	48,47	44,01	
Thonerde u. Eisenoxydul	33,93	25,48	30,82	27,04	29,25	27,04	33,23	30,16	36,41	
Kalkerde	2,39	8,79	4,99	9,83	5,13	9,83	9,89	11,87	9,93	
Magnesia	1,82	4,95	0,26	5,59	3,55	5,59	6,09	6,89	5,12	
Kali	Spur	1,40	4,27	1,15	Spuren	1,15	Spuren	0,65	0,57	
Natron	5,46	2,62	5,59	2,39	8,19	2,39	4,53	1,96	3,96	
Summe	100,00	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	$\alpha = 2{,}402$		$\alpha = 4{,}099$		$\alpha = 4{,}099$		$\alpha = \infty$		$\alpha =$	

*) Normalpyroxenische Zusammensetzung.

Um die Uebersicht über die chemische Zusammensetzung der vulkanischen Gesteine von den Inselgruppen an der Nordwestküste Afrikas, soweit solche bisher bekannt ist, zu vervollständigen, lasse ich in der Tabelle III die Resultate folgen, welche Bunsen 1860 für die Laven von S. Miguel in Hartung's Werk: „die Azoren" mitgetheilt hat. Die Tabelle ist in derselben Weise zusammengestellt wie Tabelle II. — α bedeutet auch hier diejenige Menge normalpyroxenischer Substanz, welche mit einem Gewichtstheil normaltrachytischer Masse verschmolzen werden müsste, um das Mischlingsgestein zu geben, dessen *berechnete* Zusammensetzung in der Colonne zur Rechten enthalten ist. Die Bezeichnung dieser Gesteine habe ich dem erwähnten Werke entnommen, nur mit dem Zusatze, dass den römischen Zahlen zum Unterschiede von den von mir untersuchten und ebenso benannten Gesteinen der Index b hinzugefügt ist. In Bezug auf die petrographische Bestimmung dieser Handstücke muss ich auf das erwähnte Werk verweisen, in welchem dieselbe auf p. 95 gegeben wird.

Die Tabelle III^a enthält die übrigen mir bekannt gewordenen Analysen von vulkanischen Gesteinen dieser Inseln; Roth theilt dieselben in seinem Werke mit*). Die Gesteine XIII, XIV und XV sind von Abich**) analysirt, die übrigen von Ch. St. Cl. Deville***). Auch die Resultate dieser Analysen habe ich zur besseren Vergleichung mit der theoretischen Zusammensetzung auf 100 Theile wasserfreie Substanz berechnet, nachdem das Eisenoxyd, welches in den Gesteinen XIII, XIV und XV *besonders* bestimmt ist, auf Eisenoxydul reducirt worden; XIV und XV enthalten sehr geringe Mengen von Manganoxydul, welche in der die zweite Rubrik ausfüllenden Zahl zusammen mit der Thonerde und dem Eisenoxydul angegeben sind.

Die Beschreibung der Gesteine findet man an den angeführten Orten und in dem genannten Roth'schen Werke.

Die Gesteine XIII bis XX stammen von Teneriffa und werden von Roth zur Gruppe der *Pyroxen-Andesite* gerechnet; XXI, eine Lave von *Los Majorguines* (Teneriffa), führt Roth unter den Doleriten an.

---

*) Die Gesteinsanalysen von Justus Roth. Berlin 1861.

**) *Abich.* Vulkanische Erscheinungen etc. 1841. p. 103, 62, 71.

***) *Zeitschrift* der deutschen geologischen Gesellschaft. 5. p. 690

Tabelle III.

Nummer des Gesteins.	IVb.		IIb.		IIIb.		Ib.		Vb.		XIb.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Kieselsäure	47,0	48,47	47,9	48,47	49,0	50,00	49,7	50,00	51,4	51,75	53,1	53,08
Thonerde und Eisenoxydul	27,4	30,16	28,7	30,16	25,0	29,29	29,4	29,29	22,1	28,31	32,0	27,57
Kalkerde	12,4	11,87	10,1	11,87	12,7	11,31	11,5	11,31	12,0	10,65	5,7	10,16
Magnesia	7,6	6,89	7,8	6,89	10,1	6,53	5,6	6,53	7,1	6,13	2,5	5,81
Kali	4,3	0,65	1,4	0,65	1,2	0,79	1,0	0,79	3,6	0,96	2,4	1,06
Natron	1,3	1,96	4,1	1,96	2,0	2,08	2,8	2,08	3,8	2,20	4,3	2,32
Summe	100,0	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00
	$\alpha = \infty$		$\alpha = \infty$		$\alpha = 17{,}43$		$\alpha = 17{,}43$		$\alpha = 7{,}597$		$\alpha = 5{,}117$	

Nummer des Gesteins.	VIb.		IXb.		VIIIb.		VIIb.		Xb.		XIIb.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Kieselsäure	55,8	56,00	56,5	56,76	62,6	62,00	62,9	62,00	65,5	65,39	65,8	66,00
Thonerde und Eisenoxydul	29,8	25,92	27,8	25,48	25,0	22,52	24,9	22,52	22,5	20,61	22,5	20,26
Kalkerde	4,9	9,08	6,7	8,79	2,7	6,87	2,5	6,87	1,8	5,61	1,1	5,38
Magnesia	3,3	5,12	3,7	4,95	0,8	3,72	1,4	3,72	1,0	2,92	0,6	2,78
Kali	4,4	1,33	3,5	1,40	6,7	1,87	3,6	1,87	3,1	5,47	2,6	2,23
Natron	1,8	2,55	1,8	2,62	2,2	3,02	4,7	3,02	6,1		7,4	3,35
Tumme	100,0	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,0	200,00	100,0	100,00	100,0	100,00
	$\alpha = 2{,}745$		$\alpha = 2{,}402$		$\alpha = 1{,}084$		$\alpha = 1{,}084$		$\alpha = 0{,}6666$		$\alpha = 0{,}609$	

Tabelle III[a].

Nummer des Gesteins.	XIII.		XIV.		XV.		XVI.		XVII.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Kieselsäure	58,39	58,00	63,28	64,00	61,64	62,00	60,26	60,00	59,71	60,00
Thonerde, Eisenoxydul u. Manganoxydul	24,97	24,78	20,83	21,39	23,35	22,52	25,82	23,65	25,01	23,65
Kalkerde	5,52	8,35	0,63	6,13	0,59	6,87	0,86	7,61	0,58	7,61
Magnesia	2,79	4,65	0,80	3,25	0,19	3,72	0,30	4,19	Spur	4,19
Kali	1,44	1,51	3,02	2,05	3,52	1,87	4,53	1,69	5,22	1,69
Natron	6,89	2,71	11,44	3,18	10,71	3,02	8,23	2,86	9,48	2,86
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	$\alpha = 1{,}959$		$\alpha = 0{,}818$		$\alpha = 1{,}084$		$\alpha = 1{,}446$		$\alpha = 1{,}446$	

Nummer des Gesteins.	XVIII.		XIX.		XX.		XXI.	
Kieselerde	53,90	54,00	59,87	60,00	57,88	58,00	52,46	52,00
Thonerde, Eisenoxydul u. Manganoxydul	32,13	27,04	25,54	23,65	28,83	24,78	28,72	28,17
Kalkerde	3,63	9,83	1,30	7,61	3,65	8,35	9,87	10,57
Magnesia	Spuren	5,59	Spur	4,19	Spur	4,65	4,16	6,06
Kali	3,01	1,15	4,71	1,69	3,42	1,51	0,68	0,96
Natron	7,33	2,39	8,58	2,86	6,22	2,71	3,90	2,24
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,79	100,00
	$\alpha = 4{,}099$		$\alpha = 1{,}446$		$\alpha = 1{,}959$		$\alpha = 6{,}989$	

Die von mir untersuchten Gesteine von *Madeira* und *Porto Santo* gruppiren sich, wie die Tabellen I und II ergeben, ihrer *chemischen Zusammensetzung* nach im Wesentlichen in der Ordnung, welche durch die Abstufungen bedingt wird, die in ihrer *petrographischen* Beschaffenheit hervortreten. *Auf die säurereichen Trachyte folgen die Trachytdolerite; den Schluss bilden die stark basischen Basalte;* dabei ist es bemerkenswerth, dass der besonders zersetzt erscheinende Trachyt II von Porto da Cruz als der säureärmste der Trachyte den Uebergang zu den Trachydoleriten bildet. Die Laven von S. Miguel, deren in der Tabelle III enthaltene chemische Zusammensetzung Bunsen mitgetheilt hat, zeigen ein analoges Verhalten; die ersten fünf Gesteine dieser nach zunehmendem Säuregehalt geordneten Tabelle IV^b, II^b, III^b, I^b und V^b, sind nach Hartung's Bestimmung basaltische Laven; die folgenden XI^b, VI^b und IX^b sind trachydoleritisch, und die den Beschluss der Reihe bildenden Gesteine VIII^b, VII^b, X^b XII^b werden als trachytische Laven bezeichnet. Die Gesteine von Madeira und Porto Santo schliessen sich dieser Reihe nun in der Weise an, dass die Trachyte II und III als *Endglieder* auf der Seite der säurereichen Gesteine auftreten, während die Basalte IX und X die Reihe auf der andern Seite erweitern. Unter den vulkanischen Gebilden der Inselgruppen, welche bisher chemisch untersucht sind, erscheinen also der Trachyt III von Pico do Facho (Porto Santo) als das *kieselsäurereichste*, der Basalt X von der Ribeira de S. Jorge (Madeira) als das *basischste* Gestein.

Wenn wir jetzt die chemische Zusammensetzung der vulkanischen Erzeugnisse dieser Inseln mit derjenigen der *isländischen* Gesteine zusammenstellen, so zeigt sich zunächst*), dass die basenreichsten Gesteine der Inseln an der Nordwestküste von Afrika sich zum Theil den entsprechenden Gebilden Islands in ihrer Zusammensetzung nähern; nur die Basalte IX und besonders X erscheinen noch basischer als die normalpyroxenische Grundmasse, welche einen Mittelwerth aus der Zusammensetzung der kieselsäure-

*) *Vergleiche Hartung* die Azoren pag. 192.

ärmsten Gesteine von Island darstellt; besonders zeichnen sich diese beiden Basalte durch einen hohen Thonerdegehalt aus*).

Die säurereichsten Gesteine der Inseln erreichen bei Weitem nicht den Kieselerdegehalt derjenigen isländischen Gebilde, aus denen die normal-trachytische Zusammensetzung als Mittelwerth gewonnen ist. — Die Vergleichung der für die Gesteine der Inselgruppen analytisch gefundenen Zusammensetzung mit den *berechneten* Werthen, welche ein Mischlingsgestein aus normal-pyroxenischer und normal-trachytischer Masse von entsprechendem Kieselsäuregehalt zeigen müsste, ergiebt, wie die Tabellen II, III und III^a zeigen, *nur* für die basaltische Lava I^b eine entschiedene Uebereinstimmung; alle anderen Gesteine zeigen *erhebliche Abweichungen* von der berechneten Zusammensetzung.

In diesen Abweichungen ist indess eine gewisse Regelmässigkeit unverkennbar. *Alle trachytischen und trachydoleritischen Gesteine enthalten Kalk und Magnesia in erheblich geringeren Mengen als die Mischung von gleichem Kieselsäuregehalt, welche durch eine Verschmelzung der beiden Normalmassen entstehen würde.* Dem entsprechend zeigen dieselben alle einen *grösseren Gehalt an Thonerde und Eisenoxydul, sowie an Alkalien,* oder doch an einem dieser Bestandtheile als jene berechneten Mischungen. Dasselbe gilt von dem Basalte VIII, ebenso, wenn auch in geringerem Grade, von dem Dolerit XXI und von allen Pyroxen-Andesiten (Tab. III^a); bei den letzteren zeigt sich besonders ein sehr bedeutender Ueberschuss an Alkalien. — Unter den 5 basaltischen Laven von S. Miguel endlich sind IV^b und II^b etwas ärmer an Kieselsäure als die normal-pyroxenische Masse; trotzdem zeigt IV^b einen bedeutenden Mehrgehalt an Kali, II^b an Natron, III^b und V^b dagegen an Kalk und Magnesia bei einem erheblichen Mangel an Thonerde; V^b enthält ausserdem mehr Alkalien als das ihm entsprechende Mischlingsgestein. —

*) Ich bemerke dazu, dass auch andere Basalte, wie der von Schill untersuchte Basalt vom Kaiserstuhl und namentlich die in *Roth's* Gesteinsanalysen pag. 47 unter 30 und 33 angeführten Basalte noch grössere Mengen an Thonerde enthalten.

Nach diesem Ergebniss scheint mir die Frage nach der Natur der Gesteinsquellen, aus welchen die vulkanischen Gebilde der Azoren, Canarien und Madeira-Inseln geflossen sind, einer Beantwortung *noch nicht* fähig zu sein. In dem Zustande, in welchem sich die Gebirgsmassen, denen die untersuchten Handstücke entnommen sind, *gegenwärtig* befinden, beweist ihre chemische Zusammensetzung *nicht*, dass sie durch Verschmelzung der beiden Normalmassen entstanden sind, welche bei der Bildung der isländischen Gebirge eine so hervorragende Rolle gespielt zu haben scheinen; auch auf Normalmassen von *anderer* chemischer Zusammensetzung kann aus den vorliegenden Analysen nicht geschlossen werden. Die Frage, in wie weit dieses negative Resultat dadurch bedingt ist, dass die *ursprünglichen* Gesteine durch die Einwirkung der Atmosphäre und des Wassers *chemisch verändert* sind, wage ich nicht zu entscheiden. Jedenfalls erscheint indess das Resultat bemerkenswerth, dass gerade *Kalk* und *Magnesia* in der grossen Mehrzahl der analysirten Gesteine in geringerer Menge vorhanden sind, als dieses bei Gültigkeit des Bunsen'schen Gesetzes für diese vulkanischen Massen der Fall sein müsste. Kalk und Magnesia sind eben diejenigen Bestandtheile, der Gebirgsarten, welche der auflösenden Kraft der eindringenden Gewässer, zumal der kohlensäurehaltigen, den geringsten Widerstand entgegensetzen.

XXVIV.

Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens bei hoher Temperatur.

H. St. Claire Deville und L. Troost (Compt. rend. LVII, 965) haben zur Prüfung des Eisens hinsichtlich seiner Durchdringlichkeit für Gase das Verfahren angewendet, welches Deville bei seinen Untersuchungen über die endosmotischen Eigenschaften der porösen Körper benutzte.

Da das beste im Handel vorkommende Eisen doch nur einen mittelst des Hammers verdichteten Schwamm darstellt wie das Platin, so verschafften sie sich eine Röhre aus Gussstahl der so arm an Kohlenstoff war, dass er sich nicht mehr härtete, also in der That aus geschmolzenem Eisen. Diese Röhre war so weich, dass man sie kalt ausziehen konnte, ohne Nath und nach dem Ausziehen 3—4 Millim. dick. An diese Röhre wurden mittelst Silber zwei kupferne Röhren von schwachem Durchmesser angelöthet und das Ganze sodann in eine offene Porcellanröhre gesteckt und diese in einen Ofen gebracht. Diese Vorrichtung communicirte einerseits mit einem Apparate, aus welchem sich reines luftfreies Wasserstoffgas entwickelte, andererseits mit einer rechtwinklig gebogenen 80 Centim. langen Glasröhre, welche in eine kleine Quecksilberwanne tauchte.

Es wurde zunächst 10—12 Stunden lang Wasserstoffgas durch den erhitzten Apparat geleitet um alle Luft und Feuchtigkeit zu vertreiben. Darauf wurde das Zuleitungsrohr abgeschmolzen, um den Strom zu unterbrechen, worauf das Quecksilber in der Röhre, welche in die pneumatische Wanne tauchte, bis zu 740 Millim. höher aufstieg, also nahe bis zur Barometerhöhe. Der Versuch wurde 8 bis 10 Mal mit gleichem Resultate wiederholt. Das Quecksilber steigt mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Centim. in der Minute während der ersten Hälfte des Versuchs und diese Geschwindigkeit beschleunigt sich, wenn man die Temperatur des Ofens steigert.

Hiernach erzeugt sich ein fast vollständiges Vacuum in der Röhre und der Wasserstoff geht durch die Wandungen des Rohres, trotz des atmosphärischen Drucks, in Folge der endosmotischen Kraft der metallischen Moleküle. Die Wandungen der Röhre wirken wie eine Pumpe, welche fähig ist, den Wasserstoff bis an die äussere Oberfläche der Röhre zu drängen, die mit der Luft oder vielmehr mit dem Stickstoff und der Porcellanröhre in Berührung steht. Eine eiserne Röhre im Innern eines Ofens dessen Gase reducirend wirken, ist demnach als ein Apparat zur Absorption des darin enthaltenen Wasserstoffs zu betrachten.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob das Eisen auch Stick-

stoff hindurchdringen lasse. Diess wird sich aus der Analyse der kleinen im Apparate zurückbleibenden Luftmenge ermitteln lassen, welcher allerdings viel Schwierigkeiten entgegenstehen.

XXX.

Ueber die Durchdringbarkeit des Eisens von Gasen in hoher Temperatur.

Angeregt durch die vorstehenden Mittheilungen H. Deville's und Troost's hat C. Cailletet (Compt. rend. LVIII, 327) einige Versuche angestellt, um diese Durchdringbarkeit des Eisens auch für andere Gase zu prüfen und daraus Schlüsse auf manche zur Zeit noch nicht genügend erklärte Erscheinungen gewisser metallurgischer Operationen zu machen.

Der Verf. liess Stücke von Flintenläufen unter Cylindern platt walzen, schweisste deren beide Enden zusammen und erhielt so längliche Rectangula, die aus zwei sich berührenden und an den Rändern zusammengeschweissten Platten bestanden. Erhitzte man diese in hoher Temperatur eines Reverberirofens, so trennten sich bald die nicht geschweissten Stellen von einander und nahmen ihre ursprüngliche cylindrische Form und ihr früheres Volum wieder an — ein Beleg dafür, dass die Heerdgase durch das Eisen eingedrungen sind und die Auseineinandertreibung bewirkt haben.

Diesem Gaseindringen sind nach dem Verfasser die häufigen Blasen grosser Schmiedestücke zuzuschreiben. Wenn man ein solches unfertiges Stück aus dem Ofen nimmt und eine solche Blase aufstösst, so entweicht ein Strahl brennbarer Gase.

Bekanntlich besitzt der rohe Cämentstahl in der Regel mehr oder weniger *solcher* Blasen auf seiner Oberfläche *und jede derselben entspricht* einem Theile, wo die Schweis-

sung des Metallschwamms nicht stattfinden konnte, entweder weil unschmelzbare Stoffe (wie Kalk, Asche etc) dazwischenlagen oder weil die mechanische Bearbeitung unvollständig gewesen war. Daher erhält man auch beim gleichzeitigen Cämentiren von Eisen verschiedener Bereitungsart und Qualität stets blasigen Stahl. Will man letzteren vermeiden, so muss man ein möglichst homogenes Eisen verwenden und schnell cämentiren. Und wenn in den grossen Schmiedestücken die Blasen vermieden werden sollen, so sind zuvörderst Vorsichtsmaassregeln gegen die Bildung von Höhlungen im Innern des unfertigen Schmiedestücks zu treffen, in denen sich die Heerdgase verdichten.

Zur genaueren Untersuchung der eindringenden Gase hat der Verf. sich folgender Vorrichtung zur Sammlung bedient (Compt. rend. LVIII, 1057): Ein weites an einer Seite geschlossenes und an der andern Seite mit einem dünnen Kupferrohr zusammengelöthetes Eisenrohr wurde in einem unglasirten Thoncylinder mittelst Holzkohlen zur Rothglühhitze gebracht, während man Lothstelle und Kupferrohr abkühlte. Aus dem Kupferrohr strömte schnell und reichlich Gas, welches aufgesammelt, sich als fast völlig reiner Wasserstoff auswies. Wenn die Mündung des Kupferrohres mit einem Manometer in Verbindung stand, so zeigte sich, dass ein 2 Millim. Wandstärke besitzendes platt gedrücktes Eisenrohr unter 0,34 Meter Quecksilberdruck seine ursprüngliche Gestalt wieder annahm; ein Rohr von 24 Millim. Dicke that diess nicht und unter 0,68 Meter Quecksilberdruck fand in Rothgluth keine Wasserstoffabsorption mehr statt. Es scheint zu dem Durchschwitzen des Wasserstoffs durch Eisen in der That Rothgluth erforderlich zu sein, wenigstens fand sie durch eine Schicht von $\frac{1}{35}$ Millim. Dicke bei gewöhnlicher Temperatur und bei 210° nicht statt

Bei Gelegenheit dieser Mittheilungen macht H. St. Cl. Deville auf einige andere analoge Erscheinungen aufmerksam, die theils in metallurgischer, theils in geologischer Rücksicht Beachtung verdienen (*ibid. q.* 329). Dahin gehört zunächst das bekannte Spratzen des Silbers und der Bleiglätte, die Entwickelung entzündlicher Gasblasen aus glasigen Materien und aus dem erstarrenden weissen Roheisen

und Stahl. Diesem letzteren Phänomen muss wohl die Beobachtung Rèsal's und Minaris über die blasigen Schlacken, die auf erkaltendem Spiegeleisen brennbare Gase aushauchen, zugeschrieben werden. Das Blasigwerden des Platins in sehr hoher Temperatur ist ebenfalls ein Resultat des Eindringens von Feuerungsgasen, nicht von Luft, die man zwischen den Lamellen des gewalzten Platins vermuthen kann.

Da ein verglastes Porcellanrohr den Wasserstoff nicht mehr durch die Wände durchschwitzen lässt, wohl aber ihn an der verglasten Fläche theilweis absorbirt und ihn später unter Porüswerden entweichen lässt, so schliesst daraus Deville, dass der krystallinische und der glasige Zustand einander entgegengesetzte Allotropien seien.

Aehnliche geologisch wichtige Phänomene zeigen sich an den Laven der Vulkane, welche aus zweierlei Arten bestehen: aus kieselsäurereichen, die beim Erkalten glasig werden (Obsidian) und aus kieselsäureärmeren, die beim Erkalten krystallisiren (Dolerit, Basalt, etc.).

Die Laven des Vesuvs, wie schnell sie auch erkaltet sein mögen, sind stets krystallinisch und die flüchtigen Substanzen, welche sie mitbringen (Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Chloride etc.) bleiben so lange in ihnen gebunden, bis die Krystallisation beginnt. Da der Act der letzteren eine beträchtliche und plötzliche Zunahme der Dichtigkeit veranlasst, so wird dabei eine entsprechende Menge latenter Wärme frei und diese kann so gross sein, dass durch sie ein späteres nochmaliges Glühen der Lava eintrit, was Scacchi 1855 und der Verf. selbst mit Gaudry beobachtete; ja schon 1737 spricht Serrao davon.

Das Ausströmen entzündlicher Gase, von dem Leop. Pilla berichtet, hat der Verf. nach der Eruption im December 1861 an erkaltender Lava ebenfalls beobachtet und zwar bestanden die Gase aus Grubengas und Wasserstoff. In einer solchen Atmosphäre befanden sich also die flüssigen Laven im innern vulkanischen Heerd und sie lösten jene Gase auf, wie geschmolzenes Silber Sauerstoff auflöst. Bei der Krystallisation *entwichen* sie wieder.

Wenn aber die vulkanische geschmolzene Materie beim

Erkalten geneigt ist glasig zu erstarren, dann schliesst sie die mitgeführten flüchtigen Substanzen beim Erstarren fest ein nebst einer gewissen Menge latenter Wärme, die das specifische Gewicht auf eine gewisse niedrige Grenze herunterdrückt. Erhitzt man aber einen solchen Obsidian weit unter seinen Schmelzpunkt, so bläht er sich ungemein auf und wird zu Zeiten äusserst zerreiblich und wie papierartig. Dabei verliert er kaum wenige Tausendtel an Gewicht und der so entstandene Bimstein bedarf zu seiner Schmelzung eine sehr intensive Hitze.

Darnach scheint es, als ob die anfangs niedrige Hitze den Obsidian zunächst in einen besondern Molekularzustand versetzte, welcher der aufgespeicherten latenten Wärme zu entweichen gestattete und dadurch die zum Erweichen der Substanz und zur leichteren Austreibung der Gase nöthige supplementäre Wärme verschaffte. Ganz analog ist der zähe Schwefel, der bei 92° plötzlich eine Menge Wärme bis zur Erhebung des Thermometers auf 110° entwickelt.

Die phlegräischen Gefilde, welche den Vesuv umgeben, bestehen nur aus Trachyten, Obsidianen und Bimsteinen. Eine vergleichsweise geringe Temperaturerhöhung, viel geringer als sie bei jedem Ausbruch des Vesuvs statt hat, wird die im Erdboden liegenden Obsidianmassen in Bimstein verwandeln können; die dabei stattfindende enorme Aufblähung wird die obenliegenden Schichten blasenartig auftreiben und theilweis ringsum fortschleudern.

Auf diese Weise lassen sich die zahlreichen Krater Campaniens erklären, wie man ja auch 1538 den *Monte nuovo* hat entstehen sehen.

Schliesslich wagt Deville noch einen vergleichenden Blick auf die Mondoberfläche, deren Karte viel Aehnlichkeit hat mit einer Karte der phlegräischen Gefilde. Sollte nicht auch der Mond eine aus blos glasigen Silicaten bestehende Kugel sein? sollten nicht diese glasigen Massen die sie umgebenden Gase, welche die Atmosphäre des Planeten ursprünglich ausmachten, verdichtet und verschluckt haben, so dass er auf diese Weise um seine Atmosphäre gekommen ist?

Und mit Anwendung derselben Betrachtungsweise auf

unsere Erde würde sich die Anwesenheit des Wasserstoffs, Kohlenwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs in den Gasen der Vulkane als das Residuum der einstigen Atmosphäre der Erde erklären lassen. Indem nämlich die granitischen kieselsäurereichen Gesteine, die zuerst erstarrten, dabei einen Theil der Erdatmosphäre verdichteten, haben sie jene Gase aufgespeichert behalten, bis die vulkanischen Processe sie der Atmosphäre wieder übergeben. So sind nach Beaumont die Fluorüre, Chlorüre und Sulfurete der Metalle die letzten Repräsentanten derjenigen Materien, die sich allmählig von den Eruptivgesteinen trennten, um Gangausfüllungen zu bilden.

XXXI.

Ueber das Verhalten von Quecksilbersulfid zu Schwefelammonium.

Von

Dr. Claus.

(Auszug aus den Annal. d. Ch. u. Ph. CXXIX, 209).

Den Herren Prof. v. Babo und Dr. Claus wurden zur gerichtlich chemischen Untersuchung zwei vergiftete Magen und einige Schächtelchen sogenannter Lang'scher Pillen übergeben, welche letzteren man als den Grund der stattgefundenen Vergiftung betrachtete. Etwas Weiteres über die Symptome des Todes oder die Art des vermutheten Giftes war nicht angegeben.

Eine mit den Pillen vorgenommene Voruntersuchung ergab nur einen Gehalt an Calomel, weiter aber keine Stoffe, die die Vergiftung hätten bewirken können.

Es wurde dann ein Theil der Magen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch ein missfarbiger grauer Niederschlag

entstand. Derselbe wurde nach der von Fresenius angegebenen Art und Weise von organischen Substanzen durch Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure befreit, wieder gefällt und wiederholt gereinigt, indem der Niederschlag mit Schwefelammonium worin er fast völlig löslich war, behandelt, und mit Salzsäure aus der Lösung wieder ausgefällt wurde. Der hierdurch erhaltene mit viel Schwefel vermischte grau aussehende Niederschlag ward im Kohlensäurestrom mit Cyankalium und Soda in einem an einem Ende ausgezogenen Röhrchen geschmolzen.

An den kälteren Theilen des Glasrohres entstand ein deutlicher schwarzer Anflug, der jedoch nicht unbedenklich für einen Arsenspiegel gehalten werden konnte, da der charakteristische Knoblauchgeruch sich nicht wahrnehmen liess, und die gleichzeitig vorgenommene Prüfung im Marsh'schen Apparate keine Arsen-Reaction geliefert hatte.

Bei weiterer Untersuchung zeigte sich auch der Spiegel in concentrirter Salpetersäure völlig unlöslich, leicht löslich aber in Königswasser, was zu der Vermuthung führte, dass sublimirtes Schwefelquecksilber vorliege. — Durch Amalgamirung eines in die Königswasserlösung gebrachten Goldblättchens erwies sich diese Vermuthung als eine richtige.

Da alle Lehrbücher die Unlöslichkeit des Quecksilbersulfids in Schwefelammonium angeben*), wurden Versuche gemacht mit frisch gefälltem reinen Schwefelquecksilber, und in allen Fällen stellte sich eine geringe Löslichkeit des Sulfids in Schwefelammonium heraus. — Durch Zusatz von Säuren fällt es aus dieser Lösung wieder heraus, natürlich mit viel Schwefel vermischt, wodurch der Niederschlag, da natürlich nur wenig Sulfid gelöst wird, eine schmutzig graugelbe Färbung erhält, die leicht zu Verwechslungen mit Schwefelarsenik Veranlassung geben kann. — In allen Versuchen lieferte dieser Niederschlag mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom erhitzt einen schwarzen Spiegel von Schwefelquecksilber, der jedoch leicht von Arsenspiegeln sich durch seine tiefere schwarze Farbe und seinen

*) *Vergl.* dagegen Fresenius's Anleitung zur quantit. Analyse. *5. Aufl. p. 943.*

matteren Glanz unterscheiden lässt. Auch das verschiedene Verhalten beim Erhitzen ist ein gutes Unterscheidungszeichen. — Der Arsenspiegel, wenn man ihn in einem Röhrchen durch Erhitzen zusammentreibt, löst sich von der erhitzten Stelle unter Erscheinen eines eigenthümlichen Metallglanzes ab, und an der offenen Seite des Röhrchens ist der intensive Knoblauchgeruch zu bemerken. Der Schwefelquecksilberspiegel zeigt diese Erscheinungen nicht, und ist weit schwerer flüchtig. — Das beste Unterscheidungsmittel ist aber die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in Salpetersäure und die Amalgamirung eines Kupfer- oder Goldblättchens in der Königswasserlösung.

Wenn man reines Schwefelquecksilber mit Cyankalium und Soda schmilzt, so sublimirt metallisches Quecksilber; dass dasselbe nicht in dem vorerwähnten Falle geschieht, hat seinen Grund in der überschüssigen Schwefelmenge, die sich beim Ausfällen aus der Schwefelammoniumlösung mit dem Sulfid gleichzeitig niederschlägt.

Was endlich die schwarze Farbe des Sublimats betrifft, da man eine rothe erwarten könnte, so bemerkt der Verf., dass bei Sublimation kleinerer Mengen von Schwefelquecksilber nie die rothe, sondern stets die schwarze Farbe auftritt, wegen der feinen Vertheilung des Zinnobers.

Da in der Voruntersuchung der Pillen nichts anderes als Calomel gefunden war, und durch andere Versuche mit dem Mageninhalte eine Quecksilbervergiftung constatirt war, so musste dieselbe erklärt werden aus einer Zersetzung des Calomels. — Diess gelang auch bald, als die noch übrigen Pillen genauer untersucht wurden, die zum Theil schon mehrere Jahre alt waren. — In den alten Pillen war der grösste Theil oder alles Calomel in Sublimat und metallisches Quecksilber zerfallen, welches letztere sich leicht mit einer gewöhnlichen Lupe in Gestalt kleiner Tröpfchen erkennen liess.

Calomel scheint sich also unter Umständen freiwillig in Sublimat und metallisches Quecksilber zu zerlegen, und nimmt Verfasser Veranlassung vor Anwendung lange aufbewahrter pharmaceutischer Präparate zu warnen, welche Calomel enthalten. (Die organischen Stoffe tragen wohl ebenfalls *mit zu der Zerlegung* bei. D. R.)

XXXII.

Ueber den Einfluss des Sauerstoffs auf den Wein.

Die plötzlichen Veränderungen, welche das Bouquet (Geruch und Geschmack) der Weine in verschiedenem Stadium durch die Einwirkung der Luft erleidet, sind jüngst der Gegenstand der Untersuchungen und Mittheilungen mehrerer französicher Gelehrten geworden, welche sich theils mit einander in Uebereinstimmung, andererseits in totalem Widerspruch befinden. Aus ihren Discussionen geht deutlich hervor, dass der Gegenstand noch mancher neuen Beobachtung bedarf, da die Behauptungen Cadrey's und Maumené's über die gänzliche Indifferenz des Sauerstoffs gegen Wein den Annahmen Berthelot's und Pasteur's geradezu entgegen sind und zwar, indem sie Versuch gegen Versuch aufstellen. Wir wollen die Resultate so übersichtlich als möglich zusammenstellen, ohne uns an die Zeit und Reihenfolge, in welcher sie in den Compt. rend. erschienen sind, streng zu binden. Im Allgemeinen sei bemerkt, dass Berthelot und Pasteur in der hauptsächlichen Ansicht übereinstimmen und dass die Differenzen unter ihnen nur insofern obwalten, als der Letztere besonders die Einwirkung des Sauerstoffs auf jungen, in der Bildung begriffenen, der Erstere die auf älteren, schon fertigen Wein studirt hat.

Pasteur (Compt. rend. LVII, p. 936) hat zunächst den Einfluss des Sauerstoffs oder vielmehr der Luft auf den Moststoff beobachtet. Dabei fand er, dass der Most verschiedener weisser oder blauer Trauben, unmittelbar nachdem er aus der Kelter geflossen war, im Liter 58 C.C. Gas enthielt und diese bestanden nur aus 45,53 C.C. Kohlensäure und 12,47 C.C. Stickstoff. Dieser Zustand bleibt derselbe, selbst wenn man in grosser Oberfläche den Most der Luft preisgiebt, bis die Gährung eintritt. Also wirft sich der *Sauerstoff der* Luft sofort auf die oxydabeln Bestandtheile *des Traubensaftes*. Nichtsdestoweniger findet man etwas

Sauerstoff in Most gelöst, wenn man letzteren mit Luft schüttelt und nach kurzer Zeit die gelösten Gase austreibt und untersucht; aber lange bleibt der Sauerstoff nicht ohne Wirkung. Denn wenn der Most 48 Stunden mit seinem gleichen Volum Luft in einer gut verstopften Flasche in Berührung gelassen und zweimal tüchtig durchgeschüttelt wurde, so fand sich, dass je 1 Liter Most etwa 70 C.C. Sauerstoff aufgenommen hatten.

Die Veränderung, welche die Eigenschaften des Mostes durch Sauerstoffaufnahme erfahren, besteht zunächst in einem Farbenwechsel. Der weisse Traubensaft wird gelbbraun, indem er verschiedene Stadien durchläuft, dann wird der schwache Geruch, der zuerst etwas Grünes (Unreifes) hat, nach und nach angenehm ätherisch, sobald die Gährung beginnt, und diess scheint mit der langsamen Luftaufsaugung des Mostes in Zusammenhang zu stehen.

Auffällig ist aber die Einwirkung der Luft, wenn der Most mit grosser Oberfläche derselben preisgegeben ist, oder wenn man mittelst eines Blasebalgs Luft einbläst. Dann ist die Gährung ungleich lebhafter, als sonst, und beendigt sich viel schneller. Ist ein Most schon mit Hefe in Gährung versetzt und mit Kohlensäure beladen, so wirkt doch das Einblasen von Luft noch beschleunigend auf die Gährung ein und man könnte diese Operation vielleicht praktisch benutzen, um z. B. die nach der Gährung noch zuckerreich bleibenden Weine vor später sich erneuernder Gährung und dem Verderben zu schützen. Denn es ist bei allen Weinen — die liqueurartigen (süsslichen starken) ausgenommen — von Wichtigkeit, dass die Gährung das erste Mal vollständig verlaufe. Ob das Lufteinblasen nicht andererseits Schaden herbeiführt, das mögen die Weinbauer prüfen, aber Aufsaugung der Luft von Seiten des Weins findet ja bei dem gewöhnlichen Verfahren der Weinbereitung so wie so statt.

Dass der Wein äusserst oxydable Stoffe enthalte, haben schon Boussingault und Berthelot gezeigt, und Pasteur beobachtete, dass diese Stoffe selbst nach begonnener Gährung noch Sauerstoff absorbiren und gleichzeitig ihnen *ähnliche, durch die Gährung* modificirte Körper in

die Oxydation mit hineinziehen. Daher enthält kein i verschlossenen Gefässen aufbewahrter Wein Sauerstoff. I offenen Gefässen beladet sich der Wein dagegen mit Saue stoff, vorausgesetzt, dass seine Oberfläche nicht mit Wei blumen (*Mycoderma vini*) überzogen sei, und dieser gelöst Sauerstoff verschwindet viel langsamer als der mit Most i Berührung kommende.

Während und nach der Gährung ist der Most nur m Kohlensäure gesättigt und der an Ort und Stelle aus de Gährungstonne entlehnte neue Wein enthielt bei 7° in Liter 1481 C.C. Kohlensäure, sonst kein Gas.

So wie aber der auf den Kufen abgezogene Most a Wein auf Fässer gezogen wird, gehen Gasaustausche durc die Wände des Fasses vor sich, welche schliesslich dahi wirken, dass der Wein fertig wird. Pasteur meint, da es der Sauerstoff der Luft ist, welcher die einzige wichtig Rolle dabei spielt, ohne ihn würde der Wein grün, herb und ungeniessbar bleiben.

Untersucht man vorsichtig an Ort und Stelle und ohn Luftzutritt die Gase eines Weins, der schon Monate od Jahre lang auf Fässern liegt, so zeigen sie sich frei vo Sauerstoff und enthalten nur wechselnde Mengen Kohle säure und fast durchgängig 16 C.C. Stickstoff pro Lite Dieses letztere Gas kann nur aus der Luft herrühren un der ihm entsprechende Sauerstoff muss also im Wein fixi sein. Da nun nach den Angaben des Hauptküfers ve Clos-Vougeot ein Stückfass von 228 Liter Burgunder i Jahr 10 Liter durch Verdunstung verliert, deren Raum durc Stickstoff und Kohlensäure sich ersetzt, so wird also jede Jahr der Sauerstoff von mehr als 10 Liter Luft an de Wein übertragen; bei 4jähriger Lagerung würde das 30 bi 40 C.C. Sauerstoff pro Liter Wein betragen, wenn man de fortdauernden Gasaustausch zwischen dem Innern des Fa ses und der Luft während dieser Periode der Verdunstun und etwaigen Umzapfung gar nicht in Rechnung zieht.

Pasteur erscheint es daher unzweifelhaft, dass dies Oxydation es ist, welche den jungen Wein alt macht, ih mildert und sein unreifes Wesen beseitigt. Dabei entst hen die reichlichen Niederschläge in den Tonnen und Fl

schen. Neuer Wein in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt, wird nicht reif und bildet wenig Niederschläge. Jedoch ist die zu schnelle Einwirkung des Sauerstoffs schädlich.

Je grösser man daher die Aufbewahrungsfässer wählt, um so mehr beeilt sich der Wein alt zu werden.

Aus dem Gesagten ergeben sich von selbst die Schlussfolgerungen für das Verhalten der Weinbauer rücksichtlich der Aufbewahrung des Weins in Tonnen oder Flaschen, in wenig oder stark ventilirten Kellern, ruhig lagernd oder auf Reisen geschickt.

Berthelot ist, wie er schon in seiner früheren Mittheilung (s. dies. Journ. XCII, 243) aussprach, der Ansicht, dass das Eigenthümliche des Weingeschmacks hauptsächlich auf Rechnung jenes äusserst leicht oxydablen aldehydähnlichen Körpers zu setzen sei, der durch Schütteln mit Aether dem Wein entzogen werden kann. Seine neuen Versuche (Compt. rend. LVII, 795) sind hauptsächlich mit Original-Burgunderweinen und zwar 1858er Clos-St.-Jean und Thorin angestellt. Diese enthielten nur Stickstoff und Kohlensäure was auch Pasteur (s. oben) fand, übereinstimmend mit den früheren Versuchen und denen Boussingault's.

Schüttelt man solchen Wein, über Quecksilber abgesperrt, mit Sauerstoff, so verdrängt derselbe ein ihm entsprechendes Volum Stickstoff, indem er sich anfangs einfach löst. Nach einigen Minuten aber ist man nicht mehr im Stande, das ganze Maass gelösten Sauerstoffs kalt dem Wein wieder zu entziehen, sondern es sind 10,5 C.C. pro Liter Wein in chemische Verbindung übergegangen. Und dieses Volum reicht aus, um das Bouquet eines Thorin-Weins so gänzlich zu zerstören, dass er nun den unangenehmen Fuselgeruch des Destillations-Rückstandes von Wein (*vinasse*) zeigt. Später wird noch mehr Sauerstoff absorbirt (nach 2 Tagen weitere 10 C.C., nach ferneren 2 Tagen noch 4,5 C.C.) und dabei scheint der blaue Farbstoff oxydirt zu werden, denn die Farbe wird lebhafter roth. Temperaturerhöhung beschleunigt diese Absorption und Zusatz eines Alkalis bewirkt sie fast momentan.

Ob eine kleine Menge Sauerstoff der anfänglichen Ent-

wickelung des Bouquets nicht förderlich sei, ist fraglich, später und in grösserer Menge einwirkend ist sie offenbar schädlich. Daher die Veränderung des Weingeschmacks in Folge reichlicher Berührung mit Luft, wie sie beim Frieren oder beim öfteren späteren Umfüllen des Weins stattfindet, besonders aber in angebrochenen Flaschen, oder bei Zusatz von alkalischen Mineralwässern. Selbst der Zusatz lufthaltigen Wassers verändert schon das Weinbouquet.

Gegen diese Versuche Berthelot's wendet Maumené ein (Compt. rend. LVII, 957) dass er an 1859er Bordeaux und 1842er feinem Burgunder, welche er mit reinem Sauerstoff ohne Anwendung von Quecksilber schüttelte, durchaus keine Veränderung des Bouquets wahrnehmen konnte. Wahrscheinlich sei daher die Ursache der letzteren die Anwesenheit des Quecksilbers, besonders des mit Zinn, Zink oder Blei verunreinigten. Obwohl Berthelot diesen Einwand zurückweist (Compt. rend. LVII, 983) und darauf beharrt, dass selbst blosser Sauerstoff das Bouquet zerstört, langsam, wenn er allmählich zutritt, sofort, wenn er mit Wein geschüttelt wird oder in grosser Fläche wie bei ausgeschüttetem Wein damit in Berührung kommt, so verharrt dennoch Maumené (*ibid. p.* 1032) dabei, dass reiner klarer Wein (ohne Beimischung von Most) ungestraft mit Sauerstoff selbst unter höherem Druck in Berührung kommen darf. Er hat einen Versuch gemacht, Wein mit Sauerstoff unter 8 Atmosph. Druck zu imprägniren und dieser Schaumwein hielt sich mindestens 1 Jahr unverändert.

Darauf erwiedert Berthelot (Compt. rend. LVIII, 80) er wolle nur auf das Urtheil notorischer Weinschmecker sich berufen, die mit ihm übereinstimmen, ohne dem persönlichen Geschmack darin Schranken setzen zu wollen. Aber folgender Versuch pflege für Jedermanns Geschmack empfindlich genug zu sein: man entleere aus einer Flasche guten Burgunders etwa $\frac{1}{10}$ in eine leere Flasche, schüttele diese letztere $\frac{1}{4}$ Stunde, während die andere ruhig steht, und koste dann den Inhalt beider oder lasse ihn durch eine *unbefangene* Person kosten. — Die Verschlechterung des *geschüttelten* Weins läugnet Maumené (ibid. p. 137) kei-

swegs, aber der Sauerstoff könne nicht davon die Ursache in, da nach seinen Versuchen dieses Gas durchaus unhädlich ist.

Derselben Ansicht wie Maumené ist auch C. Ladrey b. p. 254) und stützt sie auf Versuche, welche mit rothen nd weissen Weinen der *Côte d'or*, untadelhaft im Geschmack, gestellt wurden. Von 4 Flaschen wurde aus jeder die älfte in eine andere gegossen und hier unter zeitweiligem mschütteln mit etwa 5 Liter Sauerstoff behandelt, während ie andere Hälfte sogleich verpfropft bei Seite gestellt war. ie mit Sauerstoff behandelten Proben verkorkte man ebenlls und liess beiderlei 3—4 Tage liegen, worauf sie alle n notorischen Weinschmeckern geprüft wurden, die von er Behandlung nichts wussten. Das Resultat war, dass gesehen von kleinen Farbenänderungen die Behandlung it Sauerstoff nichts wesentlich geändert hatte, bald wurde r Geschmack des natürlichen, bald der des mit Sauerstoff handelten ein wenig vorgezogen. Als dagegen der feine eisse Wein mit Sauerstoff über Quecksilber behandelt rde, verlor er sogleich sein Bouquet, und als man zwei oben desselben in einer halbvollen Flasche einerseits mit uerstoff, andererseits mit Luft hinstellte, hatte der erstere ch 3 Tagen noch seine ursprüngliche Farbe, letzterer dagen war dunkelgelb geworden. So verhielt es sich auch it Weisswein von der letzten Erndte. Ob diese Einwirng durch Substanzen, die in der Atmosphäre enthalten nd, hervorgerufen werde oder auf eine Weise wie beim hosphor (? Soll das heissen durch Licht? D. Red.), hofft r Verf. später zu entscheiden. Uebrigens bieten die anren gegohrenen Getränke an der Luft ähnliche Erscheingen der Geschmacksverschlechterung dar.

Dieselbe Ansicht von dem Einfluss eines unbekannten twas in der Atmosphäre erklärt Maumené (ib. p. 296) hon früher in einer Mittheilung vor der landwirthschaftchen Gesellschaft ausgesprochen zu haben.

Die abweichenden Ansichten über Einflusslosigkeit oder litwirkung des Quecksilbers bei dem oben erwähnten Verch mit Sauerstoff sind aber zwischen Berthelot und *Maumené keineswegs ausgeglichen*; vielmehr hat jeder

von ihnen neuerdings Versuche angestellt und diese
für Jeden wieder dasselbe Resultat wie früher ergeb

Berthelot (Compt. rend. t. LVIII, 292) sc
eine Flasche des früheren 1858er Thorin, nachdem er
Quecksilber eingetragen, ¼ Stunde lang heftig, lie
absetzen und fand am folgenden Tage Bouquet u
schmack unverändert. Der filtrirte Wein enthielt
Spur Quecksilber. Darauf wurden 250 C.C. desselben
einerseits mit 20 C.C. Luft, andererseits mit 20 C.
und 140 Grm. Quecksilber geschüttelt. In beiden
bestand die über dem Wein stehende Luft aus 4
Kohlensäure, 14,3 p.C. Sauerstoff und 81,4—81,6 p.C
stoff, woraus sich ergiebt, dass das Quecksilber ohn
fluss auf die vom Wein absorbirte Luftmenge ist.

Als Thorinwein, mit ¼ seines Volums Luft gesc
einige Stunden später aber so wie im letzten Versu
Luft und Quecksilber behandelt wurde, bestand die
sphäre über ihm aus 3,0 p.C. C, 20,4 p.C. O und 76
N, zum Beweis, dass die vorgängige Einwirkung d
nicht irgend einen Stoff erzeugt, der hinterdrein di
dation bewerkstelligen könnte.

Endlich lehrte auch ein Versuch, dass die vorg
Berührung mit Quecksilber dem Wein nicht die Eige
ertheilt, sich später in anderer Weise zu oxydiren
sonst geschieht. In allen diesen Fällen enthielt der
Wein keine Spur Quecksilber, ebenso rollte das ge
Quecksilber nach dem Behandeln mit Wasser bis zu
ten Kügelchen mit glänzender Oberfläche zusammen

Dass sich Sauerstoff mit dem Wein verbinde,
demnach unzweifelhaft, denn die directen Versuche
sen es und der frühere Nachweis jener aldehydartige
oxydabeln Stoffe im Wein macht es erklärlich,
der Sauerstoff aufgenommen wird. Ob dadurch Ve
rung oder Verschlechterung des Bouquets eintrete
urtheilen ist Geschmacksache.

Da aber das sogen. Bouquet wesentlich zweier
Geruch und Geschmack wirkende chemische Stof

schliesst, nämlich Aetherarten und aldehydähnliche Körper, welche beide vom Sauerstoff höchst ungleich afficirt werden, so ist es begreiflich, dass, wenn nur wenig Sauerstoff und unvollkommen wirkt oder wenn der Wein von den Aldehyden wenig und überwiegend die Aetherarten enthält (wie die süssen Weine der mittäglichen Provinzen), die Verringerung des Bouquets eine geringere sein muss, da die Aetherarten wenig oder gar nicht oxydirt werden. Es ist hier immer nur von fertigen ausgebildeten Weinen die Rede.

Im Widerspruch mit den vorigen Versuchen behauptet Maumené schliesslich (Compt. rend. LVIII, 325) den wichtigen Einfluss des Quecksilbers, sowohl des reinen, welches langsamer wirkt, als des verunreinigten, auch ohne Anwesenheit von Sauerstoff.

Das Schütteln mit Quecksilber veranlasse Entweichung von Kohlensäure, in Folge dessen scheiden sich Farbstoff und andere Bestandtheile aus, der Wein wird trübe und schmeckt ganz anders. Hat sich der Niederschlag zu Boden gesetzt, so bekommt der Wein seinen früheren Geschmack wieder. Könnte man den organischen Niederschlag vom getödteten Quecksilber trennen und im Wein suspendirt erhalten, so würde sich das Bouquet schon sehr verändert zeigen, ohne dass der Sauerstoff irgend welchen thätigen Antheil nehme. Aber wenn man filtrirt, also klaren Wein macht, so bietet dieser keinen veränderten Geschmack dar, da ja der Sauerstoff keine Wirkung ausgeübt hat. [Es ist nicht recht klar, wie sich diess Herr M. vorstellt. Denn wenn schon durch Suspension des organischen Sediments das Bouquet des Weins verändert erscheint, wie viel mehr im filtrirten Wein, da das Sediment während des Filtrirens beim Quecksilber zurückbleibt. D. Red.]

XXXIII.

Ueber die Weingährung.

Ueber diesen zur Zeit noch sehr dunklen und in seinem ganzen Verlauf schwierig aufzuhellenden chemischen Process haben neuerdings A. Béchamp und Maumené Beobachtungen und Ansichten mitgetheilt, die theilweis miteinander übereinstimmen, theilweis nicht.

Die Beobachtungen, welche Béchamp während der Weinerndten 1862 und 1863 anstellte, beziehen sich hauptsächlich auf den Einfluss der längeren oder kürzeren Kufung (*cuvage*), auf den Einfluss der Luft während der Gährung und auf die Natur und Wirkung der Fermente (Compt. rend. t. LVII, 674; LVIII, 112).

Im Allgemeinen ist es bei den Weinbauern Frankreichs seit alter Zeit üblich, nur eine kurze Kufung inne zu halten, d. h. den Wein mit den Hülsen und Kämmen der Trauben (Träbern) nicht länger in Berührung zu lassen, als bis die stürmischste Gährungsperiode vorüber ist und die Träbern, welche in Gestalt einer Haube oben aufschwimmen, sich zu setzen beginnen. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass wenn dieser Punkt überschritten wird ein schlechter Wein resultirt. Die Ursache davon ist nach dem Verf. diese: sobald bei abnehmender Kohlensäureentwickelung die Luft in die Kufen eintritt entwickeln sich in dem Schaum und den oben aufschwimmenden Träbern eine grosse Anzahl Pilze, welche theils kugelig, aber verschieden von der Bierhefe, theils fadenförmig sind. Je grösser die Massen des gährenden Mostes, je höher also die bei der Gährung eintretende Temperaturerhöhung, um so günstiger sind die Bedingungen für diese Pilzbildung. Die Haube verändert, wenn diess eingetreten, ihr Ansehen, sie wird fahl und der Geschmack der Träbern verliert das Weinige. Zwei Tage nach Aufhören der stürmischen Gährung fanden sich die Pilze schon bis auf 1 Decimeter Tiefe *in den* aufgehobenen Träbern. Der von solchen Träbern *abgezogene* Wein enthält sowohl von den Pilzen als auch

von den während ihrer Entstehung gebildeten Stoffen, welche dem Wein einen abscheulich herben und erdigen Geschmack ertheilen.

Ganz anders ist es aber, wenn man die Gährung unter Abschluss der Luft vor sich gehen lässt; dann kann der Wein Monate lang mit den Trübern in Berührung bleiben, ohne schlecht zu werden, ja es ist sogar sehr vortheilhaft für ihn, denn man erhält ihn sehr rein.

Da es zufolge der jetzt üblichen Einrichtungen schwerlich möglich sein wird, die Weinbauer zu einer Gährung unter Abschluss der Luft zu vermögen, so giebt der Verf. einige praktische Winke, wie man den Einfluss des Luftzutritts so viel als möglich unschädlich machen könne. Diese wollen wir übergehen.

Das Product der Gährung, welches man Wein nennt, wird gewöhnlich einzig und allein der Wirkung der Hefe zugeschrieben, welche alle Eigenschaften der bekannten Bierhefe besitzt. So ist es auch nach dem Verf. in gewissen Fällen, nicht aber in allen (Compt. rend. t. LVIII, 112). Stellt man z. B. filtrirten Most an die Luft, so entsteht fast nur die sogen. Bierhefe, die jedoch etwas kleinere Dimensionen besitzt, als die in Zuckerwasser mit Hefeabkochung sich bildende. Bei der Gährung dieses Mostes entsteht jedoch ein Wein, der ganz anderen Geschmack und anderes Bouquet besitzt, als im unfiltrirten Most. Und wenn man filtrirten Most mit gewaschener Bierhefe in Gährung setzt, so hat der sich bildende Wein wieder anderes Arom als der vorige. Als der Verf. nun zerquetschte Trauben in einem fast vollen Gefäss unter Abschluss der Luft freiwillig gähren liess, bildeten sich neben der gewöhnlichen Hefe stets viel kleinere Kügelchen, deren Längsdurchmesser oft 10 Mal grösser als der Querdurchmesser war, und die statt der zahlreichen Granulationen der Bierhefe nur wenige Kerne innerlich enthielten. Dieselbe Erscheinung beobachtete der Verf. nicht blos bei seinen Versuchen in Laboratoriumsluft, sondern auch in dem Weinkeller eines *grossen Fabrikanten*. So wie aber Luft Zutritt *erhielt, bildeten sich in viel* reichlicherer Menge die faden-

förmigen Fermente, welche dem Träberhut seine lebhafte Farbe und seinen angenehmen Weingeschmack raubten.

Aus den bisherigen Beobachtungen zieht der Verf. die Schlüsse:

1) Dass die Weingährung ein viel complicirterer Process ist, als die gewöhnliche alkoholische Gährung, insofern bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Hülsen und Kämmen mehrere Fermente entstehen, die den letzteren als Sporen oder Keime anhängend neben der gewöhnlichen Hefe sich ausbilden. Wenigstens gilt diess für die Weinfabrikation in Languedoc.

2) Dass die fadenförmigen Fermente nicht wesentlich zur Essigbildung beitragen, weil letzterer in nicht grösserer Menge im Wein normal vorhanden ist, als in dem durch Bierhefe vergohrenen Zucker.

3) Dass aber bei erneutem Luftzutritt, wie er bei der industriellen Weinbereitung statt zu finden pflegt, beträchtlich grössere Mengen von Essigsäure entstehen. Denn in 1 Liter ohne Luftzutritt bereiteten Weins fanden sich 0,186 Grm., in 1 Liter desselben Weins, unter mässigem Luftzutritt gewonnen, 0,451 Grm. Essigsäure.

Rücksichtlich der Frage: ob der Wein das Product nur eines oder mehrerer Fermente sei, findet sich Maumené (Compt. rend. t. LVIII, 216) nicht in Uebereinstimmung mit Béchamp, wenigstens nicht in der Weinbereitung der Champagne, die freilich etwas anders vor sich geht. Der zum Schaumwein bestimmte Most wird hier von der Presse in Pipen von 5—6 Hektoliter Inhalt aufgefangen und 24—48 Stunden absetzen gelassen, wobei Hülsen, Kerne, Kämme, Holzstückchen, Erde u. s. w. sich zu Boden senken trotz der stürmischen Gährung, die schon eintritt. Dann zapft man den Most auf Stücken von 2 Hektoliter, die fast ganz damit gefüllt werden, und schliesst das Spundloch mit einem Weinblatt und einem Ziegelstein.

Der Absatz in den Pipen enthält in dem genannten Bodensatz fremdartiger Stoffe Kügelchen von Hefe, etwas *kleiner als Bier*hefe, und jene von Béchamp beschriebenen *länglichen* Kügelchen von 10fach längerem Durchmesser.

Der untere Hefeabsatz in den Stücken ist sehr homogen und besteht nur aus kugeligen Individuen, deren grössere Achse $\frac{1}{182}$, die kleinere $\frac{1}{357}$ Millim. beträgt.

Die Ursache der Verschiedenheit der Bouquets der Weine auf die Wirkung mehrerer Fermente zurückzuführen hält der Verf. für bedenklich, ehe nicht nachgewiesen ist, dass die verschiedenen Fermente sehr ungleichartige Producte liefern. Denn die Bierhefe wirkt auf den Geschmack der von ihr erzeugten alkoholischen Flüssigkeit ganz eigenthümlich ein, indem sie in ihrer Substanz theilweis eine Veränderung erfährt und lösliche Stoffe abgiebt. Setzt man Zuckerwasser mit gewaschener Bierhefe und andererseits mit gewaschener Weinhefe in Gährung, so erhält man weinige Flüssigkeiten von ganz verschiedenem Bouquet.

Was aber die Verschiedenheit des Weins aus freiwillig gegohrenem filtrirten und aus demselben unfiltrirten Most anlangt, so stimmt der Verf. mit Béchamp nicht überein, sofern nur die Filtration schnell nach der Pressung geschah.

Essigsäure konnte der Verf. im Champagnerwein mit den feinsten Reagentien nicht nachweisen und er lässt es dahin gestellt, ob sie nicht eine zufällige Beimischung in anderen Weinen sei, die bei mehr Luftzutritt bereitet werden.

XXXIV.

Ueber die Krankheiten des Weins.

Die freiwilligen Veränderungen oder Krankheiten des Weins hat Pasteur an verschiedenen Sorten Jura-Weinen untersucht und ist hierbei zu dem Resultat gelangt, dass diese Krankheiten durch mikroskopische Vegetationen hervorgerufen werden (Compt. rend. t. LVIII, 142).

Die Formen dieser Vegetationen hat der Verf. durch Zeichnungen erläutert, rücksichtlich deren wir auf das Original *verweisen.*

Wenn die rothen oder weissen Juraweine auf dem Fass sauer werden, so ist die Ursache davon *Mycoderma aceti*, welches dann auf der Oberfläche in beträchtlicher Menge sich ansammelt. Diese Weine darf man nicht mit den umgeschlagenen (*tournés, montés*) verwechseln.

Da die gewöhnlichen weissen Weine sich nur gut ausbilden, wenn die Fässer durch Verdunsten allmählich an Volum der Flüssigkeit verlieren, da es im Jura nicht üblich ist nachzufüllen, und da kein Wein in theilweis leeren selbst gut verspundeten Fässern sich hält, ohne dass sich seine Oberfläche mit Weinblumen überzieht, so findet man natürlich diese letzteren stets und sie bestehen entweder aus *Mycoderma vini* oder *Mycod. aceti* oder aus beiden. Nur an Ort und Stelle kann man die Ursache des Sauerwerdens untersuchen, indem man von der Oberfläche des Weins mit einem Glasstäbchen etwas heraushebt und unter dem Mikroskop prüft.

Beobachtet man das *Mycod. aceti* allein, und ist der Wein schon stark sauer geworden, so ist keine Besserung möglich, und man thut am besten, ihn durch Aufheben des Spundes völlig in Essig übergehen zu lassen. Ist aber die Säure noch nicht stark hervortretend, so kann der Wein wieder gut gemacht werden, falls er nicht mehr als 2 Grm. Essigsäure pro Liter enthält. Man nimmt genau den Titer des gesunden und kranken Weins und sättigt den Säureüberschuss des letzteren genau durch Kalilauge ab. Dadurch leidet sein Bouquet nicht im Geringsten. Ist endlich das *Mycod. aceti* eben erst in der Entwickelung begriffen und Essiggeschmack noch nicht bemerkbar, so ist es räthlich, den Wein vorsichtig abzuzapfen, so dass kein *Myc. ac.* mit in das neue Fass übergeht.

Beobachtet man bloss *Mycod. vini*, so ist überhaupt nichts zu fürchten, im Gegentheil der Wein ist im besten Werden; denn ohne Entwickelung dieses Pilzes bildet sich der Wein nicht gut aus. Säet man nämlich dieses *Mycod.* auf künstlichen Wein aus, so entwickelt sich unzweifelhaft ein Theil des eigenthümlichen Bouquets; überdiess wirkt das *Myc. vini* der Bildung des *Myc. aceti* entgegen. Wo also *keine Nachfüllung* der Fässer im Gebrauch ist, sich dem-

nach so wie so die Mycodermen entwickeln, würde es am zweckmässigsten sein, vom Beginn an das *Myc. vini* auszusäen.

Das Gemisch von *Mycod. vini* und *aceti* findet man auf feinen weissen und rothen Weinen, selten auf gewöhnlichen, wenn man nicht fortdauernd ein Fass im Abzapfen für den täglichen Gebrauch hält. Die ordinären Rothweine führen nur *Mycod. vini*, weil sie viel stickstoffhaltige und extractive Materien enthalten; aber die alten Rothweine von gutem Boden und gutem Jahrgang, welche solche Materien nicht enthalten, sind leicht zur Säuerung geneigt und gerade die besten Rothweine des Jura gehen, wenn sie lange auf Fässern liegen, verloren, indem sich *Mycod. aceti* auf ihnen entwickelt. So lange sich auf ihnen nur *Mycod. vini* zeigt, werden sie immer besser und feiner.

Es kommt ziemlich häufig im Jura vor, dass die Weinlese erst Mitte October gehalten wird, wo es schon kalt und für die Gährung wenig günstig ist. Dann bleiben besonders in guten Jahren bei reichem Zuckergehalt der Trauben die Weine süss bis zum Einkufen und selbst noch einige Jahre hindurch, weil die erste Gährung nicht vollständig verlief. Diese süssen Weine erleiden eine unmerkliche alkoholische Gährung, welche durch eine ganz eigenthümliche langgestreckte und hier und da verästelte Hefe veranlasst wird.

Die Bitterkeit der Weine (alter Geschmack) rührt von einem Pilz her, welcher aus knotigen vielästigen Fäden besteht, begleitet von einer Menge kleiner brauner Kügelchen. In der Regel findet er sich nur in rothen feinen Weinen und zwar häufiger in Burgund als im Jura. Worauf der Pilz wirkt, und welche bittere Substanz er erzeugt, ist dem Verf. nicht bekannt, Gasentwickelung veranlasst er nicht. Gewöhnlich erkennt man ihn selbst durch die Flasche hindurch als einen schwarzen schwimmenden Niederschlag, und das beste Mittel gegen ihn mag baldige erneute Schönung und frische Auffüllung des Weins sein.

Die Krankheit des Umschlagens (*tournés, montés, qui ont la pousse*) trifft alle Arten rother und weisser Weine. Der Pilz, der sich dabei zeigt, bildet äusserst zarte Fäden, die im Wein herumschwimmen und ihn trüben. Hefe, der

man gewöhnlich diese Trübung zuzuschreiben pflegt, ist nicht vorhanden. Nach Balard findet er sich auch in den umgeschlagenen südlichen Weinen. Anfangs verwechselt man ihn mit dem Milchsäureferment, aber bei genauerer Beobachtung unterscheidet man ihn an den sehr biegsamen einfachen Fäden ohne Einschnürung, während das Milchsäureferment kurz gegliedert ist. Inzwischen gehört genauere Beobachtung der physiologischen Functionen dazu, um die Natur eines Ferments sicher zu erkennen. Häufig haben die Weine der Champagne, die Bleicher und Schaumweine des Jura einen unangenehmen scharfen Geschmack (*gout de piqué*), dieser rührt ebenfalls von jenem Pilz her. Als Heilmittel dagegen hilft oft einfaches Umfüllen, worauf jene Fäden sich zu Boden setzen, denn sie scheinen den Sauerstoff nicht vertragen zu können.

Die Weine, welche anfangs stürmische Gährung und dann wegen ihres Zuckergehaltes noch eine unmerkliche Gährung durchmachten, enthalten oft alle drei bisher aufgezählten Pilze.

Die Krankheit der fadenziehenden schleimigen (*filants*) Weissweine wird durch ein Ferment angezeigt, welches aus an einander gereihten sehr kleinen Kügelchen besteht, genau von derselben Art wie bei der künstlichen schleimigen Gährung.

Nach dem Bisherigen ist der Wein das Product eines bestimmten Ferments und er verändert sich durch die Entstehung anderer parasitischer Vegetationen. Letzteren entzogen reift er hauptsächlich in Folge des Eindringens von Sauerstoff durch die Fassdauben. Um die Ursache der freiwilligen Veränderungen zu beseitigen, ist ihre Entstehung fortdauernd mittelst des Mikroskops zu überwachen.

Ausser den angeführten giebt der Verf. auch Zeichnungen vom Harnstofffferment des Urins, welches auch das des rechtsweinsauren Ammoniaks ist, und mit dem der schleimigen Weine grosse Aehnlichkeit besitzt, ferner vom Milchsäureferment, welches mit *Mycoderma aceti* verwechselt werden kann, endlich von einigen Buttersäure-Infusorien, die eine Menge verschiedener Substanzen in Gährung ver-

setzen können, unter anderen sehr leicht das Glycerin. Auch hier beobachtete der Verf., dass diese Infusorien ohne Sauerstoff leben können.

XXXV.

Ueber die Menge der in dem Branntwein und Weinessig enthaltenen Aether.

Auf Grund seiner früheren Versuche über Bildung und Zersetzung der Aether (s. dies. Journ. LXXXVIII, 14 und LXXXIX, 344) zieht Berthelot (Compt. rend. t. LVIII, 77) einige Schlüsse über den Gehalt des Branntweins und Essigs an Aetherarten.

Der durch Destillation des Weins oder auch anderer gegohrener Flüssigkeiten bereitete Branntwein enthält in der Regel 40—60 Gewichtsprocente Aethylalkohol nebst Spuren von Amylalkohol, ferner Wasser, sehr wenig von den flüchtigen Säuren des Weins, die flüchtigsten Aether des Weins, Spuren ätherischer Oele, Aldehyde, empyreumatische Producte und einige den Fässern entlehnte Stoffe. Nach einigen Jahren wird sich zwischen den Säuren und dem Alkohol ein Gleichgewichtszustand rücksichtlich der Aetherification der ersteren hergestellt haben und dieser wird den früheren Beobachtungen entsprechend folgender sein: in dem 60procentigen Branntwein werden $\frac{2}{3}$, in dem 50procentigen $\frac{1}{3}$, in dem 40procentigen $\frac{1}{5}$ der ursprünglich vorhandenen Säure ätherificirt. Ist in einem frischen Branntwein der relative Betrag an Aethern geringer als der vorgenannte, so setzt sich die Aetherificirung bis zu dieser Grenze fort, im umgekehrten Falle findet Zersetzung eines Theils derselben statt.

Wenn man daher zu einem Branntwein einen fertig gebildeten neutralen Aether setzt, um ihm ein gewisses Bouquet zu ertheilen, so kann man möglicher Weise dadurch *sehr complicirte Wirkungen* hervorbringen, die man gar

nicht erwartet. Denn überschreitet dieser Zusatz nur im Geringsten die Gleichgewichtsgrenze, so wird der Aether zersetzt und ein Theil seiner Säure und seines Alkohols werden frei. Diese beiden letzteren werden, namentlich wenn der Alkohol ein vom Aethylalkohol verschiedener ist, wieder auf die ursprünglich vorhandenen Säuren und den Alkohol wirken und neue Aetherarten erzeugen, so dass das Bouquet ein ganz von dem beabsichtigten verschiedenes werden mag. Dasselbe gilt vom Zusatz eines Aethers zu irgend einem Weine oder einer anderen alkoholischen Flüssigkeit. Im Allgemeinen darf angenommen werden, dass kein Aetherzusatz total unverändert bleibt.

Im Essig finden sich durchschnittlich kleine Mengen Weingeist, also auch Aetherarten, sei es dass sie schon im Wein (aus dem der Essig bereitet ist) vorhanden waren, sei es, dass sie sich erst während der Oxydation durch Einfluss der entstehenden Essigsäure bildeten. Im Allgemeinen bestehen die Aether aus Essigäther und tragen zum Bouquet der Essige wesentlich bei. Die Quantität des Essigäthers lässt sich berechnen durch die Formel $\frac{2.\ a.\ A}{1000}$ worin a das Gewicht der in 1 Liter enthaltenen Säure, A das Gewicht des darin vorhandenen Alkohols (in Grammen) ausdrückt.

XXXVI.

Ueber die ammoniakalische Gährung des Urins.

Die Andeutungen über die Ursache der freiwilligen Zersetzung des Harnstoffs im Urin, welche Pasteur früher (s. dies. Journ. LXXXV, 465 resp. 472) gegeben hat, sind von van Tieghem (Compt. rend. LVIII, 210) benutzt worden, *um jenen* Process weiter zu verfolgen. In der That hat der *Verf. festgestellt*, dass die Zerlegung des Harnstoffs in koh-

lensaures Ammoniak in dem der Luft ausgesetzten Urin durch die Einwirkung einer kleinen Torulacee bewirkt wird, welche aus einer zusammengereihten Kette oder aus einem Haufen kleiner, hülleloser Kügelchen von etwa 0,0015 Mm. Durchmesser und ohne inneren Körnergehalt besteht (sie scheinen durch Knospung zu wachsen).

In dem der Luft Preis gegebenen Harn entwickeln sich mancherlei organisirte Wesen, aber wenn die eben beschriebene Torulacee auftritt, beginnt die Zerlegung des Harnstoffs. Zeigen sich wie gewöhnlich gleichzeitig Infusorien, so wird der Harnstoff langsam zersetzt, zeigen sich ausserdem an der Oberfläche Pflanzenvegetationen, dann kann der Urin Monate lang sauer sich erhalten. Die Torulacee bildet nebst den bekannten Sedimenten alkalischen Urins den Bodensatz des letzteren und man kann sie leicht sammeln, um directe Versuche mit ihr zu machen. Trägt man von ihr etwas in ein mit Urin gefülltes Gefäss und verstopft es, damit die Luft nicht andere Keime einsäe, so vollzieht sich das Phänomen der Harnstoffzersetzung in 1—2 Tagen vollständig und es zeigt sich, dass es ein dem sogenannten Gährungsprocess ganz gleichartiger chemischer Process ist. Denn in Folge der vegetativen Entwickelung der Pflanze und parallel mit ihr wird der Harnstoff zersetzt. Der Verf. hat zum Beleg dafür und zum Studium der Entwickelungsbedingungen jenes Ferments eine Reihe Versuche angestellt, die wir hier wiedergeben.

Es wurden 25 Grm. Harnstoff in 1 Liter Hefenwasser aufgelöst und nach Eintragung von ein wenig Ferment in verschlossener Flasche stehen gelassen. Nach 36 Stunden war aller Harnstoff verschwunden, die anfangs trübe Flüssigkeit hatte sich wieder geklärt und einen aus der Torulacee und Krystallen bestehenden Bodensatz gebildet. Das Gewicht der von den Krystallen befreiten Torulacee betrug 0,11 Grm. (nass oder trocken?).

Stellt man eine Harnstofflösung in Hefenwasser an die Luft, so entwickelt sich bisweilen das Harnstofffferment allein und dann geht die Zersetzung des Harnstoffs schnell vor sich, öfters aber entstehen Infusorien und zahlreiche

Mycodermen, die Torulacee aber erscheint spät und in Folge dessen auch spätes Ammoniakalischwerden der Flüssigkeit.

Ist in Hefewasser einmal die Harnstoffgährung eingeleitet, dann kann man sie durch neuen Zusatz von Harnstoff mehrmals fortsetzen, ohne dass das Ferment leidet, bis etwa 8 p.C. Harnstoff zerlegt und etwa 13 p.C. kohlensaures Ammoniak in der Flüssigkeit angehäuft sind. Dann hört das Ferment nicht nur auf zu wirken, sondern es ist auch zu weiterer Anwendung untauglich.

Auch in reinem Wasser, ohne Anwesenheit eines Eiweissstoffes kann die Gährung des Harnstoffs vermittelst jenes Ferments bewerkstelligt werden, doch geht sie langsam von statten und steht nach einigen Tagen still. In Gegenwart von Zucker und Phosphaten schreitet ebenfalls die Gährung langsam fort, aber sie beendet sich vollständig.

Man hat behauptet, dass die Bierhefe, indem sie eine Zuckerlösung in Gährung bringt, gleichzeitig anwesenden Harnstoff ebenfalls gähren mache. Aber diess ist irrig. Der Verf. hat sich überzeugt, dass der Harnstoff in solchen Fällen ganz unzersetzt vorhanden ist, vorausgesetzt, dass der Bierhefe nicht etwas von dem Harnstofffferment beigemengt ist, was bisweilen vorkommt. Im Gegentheil kann man durch Zusatz von Zucker und Bierhefe zum Urin den Harnstoff längere Zeit gegen Zersetzung schützen, weil die Flüssigkeit dann sauer reagirt.

Die Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser erleidet eine Zersetzung durch dasselbe Ferment in Glykolamid und Benzoësäure. Wenn der Harn der Pflanzenfresser der Luft ausgesetzt wird, so entwickelt sich in ihm die Torulacee allein und in viel grösserer Menge als im Urin der Fleischfresser, jeder Tropfen ist mit kleinen Kügelchen angefüllt. Durch directe Versuche mit hippursaurem Ammoniak gelöst in Hefewasser oder in Zuckerwasser mit Phosphaten, überzeugte sich der Verf., dass mittelst der Torulacee Spaltung in Glykolamid und Benzoësäure stattfindet. [Der Verf. giebt nicht an, ob er diese beiden Spaltungsproducte isolirt habe, oder ob das Glykolamid nicht weiter unter Freiwerden von Ammoniak sich zerlegt. D. Red.]

XXXVII.

Ueber eine neue fette Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$.

Bei der Untersuchung des Inhalts der Aftertasche einer *Hyaena striata*, welche in einer Menagerie gestorben war, fand Carius (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX, 168) eine neue Säure, die er *Hyänasäure* nennt. Das Secret bildete in jeder der beiden Taschen eine mehr als gänseeigrosse Fettmasse von sehr blassgelber Farbe, glatter Oberfläche und schwachem Moschusgeruch. Dieser Moschusgeruch tritt beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen sehr stark hervor. — Unter dem Mikroskop zeigte sich das Secret aus Fettkügelchen zusammengesetzt; es löste sich in Alkohol sehr wenig, in Aether leicht unter Zurücklassung von nur sehr wenig Häutchen. Durch Destillation mit Wasser ging keine mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure über, und der alkoholische Auszug enthielt die ursprüngliche Fettsubstanz, welche aus den Glyceriden von Hyäna-, Palmitin- und Oelsäure bestand, wovon erstere in geringerer Menge vorhanden war.

Zur Darstellung der Hyänasäure löst man die aus den durch Verseifung des Fettes erhaltenen Baryt- oder Natronsalzen abgeschiedenen Säuren in ihrem doppelten Volum heissem absoluten Alkohol, sammelt nach mehrtägigem Stehen die ausgeschiedene feste Säure und presst sie zwischen Fliesspapier ab. Das Filtrat enthält noch erhebliche Mengen davon, die man durch Ausfällen der heissen mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung durch essigsaures Blei gewinnt, wobei kein ölsaures Blei mit gefällt wird. Die durch Digestion mit sehr verdünnter Salpetersäure abgeschiedenen Säuren werden mit der zuerst gewonnenen nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation wurde zur Nachweisung der Palmitinsäure benutzt, indem die stark mit Alkohol verdünnte heisse Flüssigkeit nach Zusatz von wenig Essigsäure mit sehr verdünnter Lösung von essigsaurem

Blei versetzt wurde, bis etwa die Hälfte der in Lösung befindlichen Säuren abgeschieden war. — Das Filtrat von dieser Fällung, die noch zur Darstellung von Hyänasäure diente, gab durch weitere Fällung mit essigsaurem Blei in gelinder Wärme einen Niederschlag von reinem palmitinsauren Blei.

Die stark mit Palmitinsäure gemengte Hyänasäure wurde nun durch fractionirte Fällung gereinigt, indem zuerst $\frac{1}{3}$ des Gemisches durch essigsaures Blei ausgefällt wurde, hieraus wieder die Säure abgeschieden, und davon wieder nur die Hälfte ausgefällt wurde. Dieser letztere Niederschlag ist nach wiederholtem Ausziehen mit heissem Alkohol fast ganz reines hyänasaures Blei, und die daraus abgeschiedene Säure nach dem Umkrystallisiren aus siedendem absoluten Alkohol reine Hyänasäure.

Diese gleicht am meisten der Cerotinsäure, löst sich sehr wenig in kaltem absoluten Alkohol, leichter in siedendem, sehr leicht in Aether. Sie schmilzt bei 77—78°, wird aber lange vor dem Schmelzpunkte schon weich und knetbar, beim Erkalten wird sie bei 75° wachsartig und erst bei mittlerer Temperatur wieder hart und zerreiblich.

Die Analyse der Säure, die aus bekannten Gründen mit äusserster Genauigkeit gemacht werden musste, wenn sie einen richtigen Schluss auf die Constitution der Säure zulassen sollte, war schwierig und wurde durch Verbrennung mit chromsaurem Blei in sehr langen Röhren ausgeführt.

Um von der Reinheit der Säure überzeugt zu sein, wurde sie fractionirt durch essigsaures Blei gefällt und jede Fällung für sich der Abscheidung der Säure, und diese dann der Analyse unterworfen.

	Gefunden.				Berechnet nach der Formel $C_{50}H_{50}O_4$.
	1.	2.	3.	4.	
C	78,41	78,47	78,43	78,56	78,52
H	12,77	13,39	13,18	13,24	13,09
O	—	—	—	—	8,39
					100,00

Die alkoholische Lösung der Hyänasäure reagirt sauer.

Später angestellte Versuche machen es wahrscheinlich, dass die Hyänasäure nicht allein im Secret der Afterdrüsen, sondern auch im Fett der Hyäne sich findet.

XXXVIII.

Notizen.

1) Ueber die Isomerie der Glykole.

Von Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LIX, p. 76.)

Das von mir kürzlich beschriebene Diallyldihydrat (s. diess. Journ. XCII, 425) zeigt meiner Ansicht nach ähnliche Beziehungen der Isomerie, wie ich sie zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol nachgewiesen habe. Da nun eine solche Isomerie zwischen den Glykolen von grossem Interesse wäre, weil man darnach die Existenz einer sehr grossen Anzahl neuer Verbindungen voraussehen könnte, so habe ich nach Beweisen dafür gesucht und zu dem Zwecke das Diallyldihydrat und das Hexylglykol vergleichsweise untersucht.

Hexylglykol. Ich habe dasselbe nach dem von mir beschriebenen allgemeinen Verfahren für Darstellung der Glykole bereitet. Hexylen aus Mannit nach Wanklyn und Erlenmeyer dargestellt, wurde in eine Kältemischung gebracht und solange Brom in kleiner Menge zugesetzt, bis die Flüssigkeit roth gefärbt war; es hatte sich dann Hexylendibromür gebildet. Ich konnte dasselbe aber nicht im reinen Zustand erhalten. Wenn man die erwähnte rothe Flüssigkeit nach Entfärbung mit Kali unter gewöhnlichem Druck destillirte, so begann sie gegen 80° zu sieden, das Thermometer stieg aber rasch auf 180°. Zwischen 190 und 200° ging eine bromirte Flüssigkeit über, gleichzeitig entwichen aber Ströme von Bromwasserstoff und bei 208° blieb noch eine ziemlich reichliche Menge einer schwarzen Flüssigkeit zurück, die ohne Zweifel ein bromirtes Derivat des Hexylenbromür war.

Dasselbe Resultat zeigte sich mit Hexylen (Siedepunkt 66 — 90°) das Caventou durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Hexylchlorür $C_6H_{13}Cl$ bereitet hatte. Das Hexylchlorür war durch Einwirkung von Chlor auf Hexylhydrür C_6H_{14} und letzteres aus Petroleum gewonnen wor-

den. Das auf die eine oder andere Weise bereitete Hexylenbromür wurde auf eine äquivalente Menge essigsaures Silber gegossen und mit Aether zusammen in einem Ballon im Oelbade erhitzt. Der abdestillirende Aether wurde gesammelt und die Temperatur während zwei Tage auf 120° erhalten. Nach dem Erkalten zog man mit Aether aus und destillirte die ätherische braungelb gefärbte Flüssigkeit. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg die Temperatur rasch auf 120°, dann ganz regelmässig bis über 320°. Zwischen diesen beiden Punkten konnten zwei Producte gesammelt werden:

1) Hexylglykolacetat zwischen 200 und 220° siedend, und

2) eine Flüssigkeit, welche zwischen 300 und 320° kochte und welche nach der damit gemachten Analyse wahrscheinlich Hexylglycerin war, das bei Einwirkung von bromirtem Hexylenbromür $C_6H_{11}Br_3$ auf essigsaures Silber sich wohl bilden kann.

Das Hexylglykoldiacetat ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei 215—220° siedet. Sie ist unlöslich in Wasser, hat bei 0° das spec. Gew. 1,014 und ist nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_{12}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt.

Bei Behandlung mit frisch geglühtem und feingepulverten Kali erhitzt es sich; es bildet sich essigsaures Kali und Hexylglykol wird frei. Die Operation muss vorsichtig gemacht werden, man darf das Kali nur in kleinen Portionen und in zur Zersetzung genau genügender Menge zusetzen. Es ist zweckmässig, die Operation auf zwei Mal zu machen und die Flüssigkeit zu destilliren wenn man $\frac{3}{4}$ von der nöthigen Menge Kali zugesetzt hat; man setzt alsdann den Rest des Kali in kleiner Menge zum Destillat, während man dasselbe in einem kleinen Ballon erwärmt und von Zeit zu Zeit mit rothem Lakmuspapier die Reaction prüft. Sowie die Flüssigkeit alkalisch geworden, destillirt man sie, wobei das Hexylglykol über 200° übergeht.

Das Hexylglykol ist eine farblose, dicke, in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol mischbare Flüssigkeit, die unvollständig löslich in Wasser ist, wenn man

zur Verseifung des Acetats zu viel oder zu wenig Kali angewendet hat. Das spec. Gew. ist bei 0° 0,9669 (das des Diallyldihydrats fand ich = 0,9202); der Siedepunkt liegt bei 207°, also einige Grade tiefer als der des Diallyldihydrats und 20—25° höher als der des Amylglykols. Demnach hört die von mir früher angegebene Anomalie in den Siedepunkten der Glykole bei dem fünften Glied dieser Reihe auf, was leicht begreiflich ist, da der Kochpunkt dieser Verbindungen mit der zunehmenden molekularen Complication offenbar nicht fortwährend abnehmen kann. Das Hexylglykol löst sich vollständig in sehr concentrirter Salzsäure, die Lösung bräunt sich aber nach einiger Zeit und scheidet eine Schicht einer schwarzen Flüssigkeit ab, die leichter als die Säure ist und sich vermehrt beim Erwärmen während einiger Stunden auf 100°. Diese Substanz besitzt keinen constanten Siedepunkt; sie destillirt von 100—250° über. Es konnte daraus kein Chlorür $C_6H_{12}Cl_2$ abgeschieden werden. Das Diallyldihydrat verwandelt sich bekanntlich unter denselben Umständen vollständig in das Dihydrochlorat.

Die saure, von der schwarzen Substanz befreite Flüssigkeit enthielt eine gewisse Quantität Chlorwasserstoff-Hexylglykol. Nach Neutralisation mit kohlensaurem Kali und Zusatz von überschüssigem Aetzkali wurde bei ihrer Destillation eine kleine Menge einer Flüssigkeit erhalten, die leichter als Wasser war, angenehm ätherisch roch, bei 115° kochte und von der die Analyse zeigte, dass sie Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ war.

Das Hexylglykol erhitzt sich beim Mischen mit einer concentrirten Jodwasserstofflösung; die Lösung, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bräunt sich stark in Folge der Reduction des HJ. Sie wurde mit Kali neutralisirt und entfärbt, dann destillirt; dabei ging eine Flüssigkeit über, die schwerer als Wasser war und die nach ihrer Abscheidung und Trocknung abermals destillirt wurde. Mehr als die Hälfte ging bei 165—170° über; diess war Jodwasserstoff-Hexylen, das mit trocknem benzoësauren Silber zusammengebracht, augenblicklich und sehr energisch auf dasselbe reagirte unter Freiwerden einer gewissen Menge

Hexylen, eine für die Jodwasserstoffverbindungen der Kohlenwasserstoffe charakteristische Reaction.

Die Jodwasserstoffsäure wirkt daher auf Hexylglykol ähnlich wie auf Butyl- und Propylglykol. Es findet dabei Reduction und Bildung eines Hydriodats statt, denn auch die beiden letzten Glykole geben nicht das Jodür von Propyl und Butyl, wie ich anfangs glaubte, sondern ihre Isomeren, die entsprechenden Hydriodate. Die Reaction geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_{12}\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2 + 3\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{HJ} + \text{J}_2.$$

Das Diallyldihydrat verhielt sich unter denselben Umständen anders. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure, reducirt dieselbe aber nicht, sondern scheidet eine sehr schwere jodhaltige Flüssigkeit ab, die in der Leere bis 140° erhitzt werden kann ohne sich zu verändern oder zu verflüchtigen; dieselbe ist Diallyldihydriodat:

$$\text{C}_6\text{H}_{10}, 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_{10}, 2\text{HJ} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Diese Reactionen scheinen mir keine Zweifel zu lassen über die Isomerie zwischen Diallyldihydrat und Hexylglykol. Zu ihrer Erklärung kann man von denselben theoretischen Gesichtspunkten ausgehen, wie ich sie kürzlich bei der Isomerie der einatomigen Alkohole (d. Journ. XCII, 421) angewendet habe und die isomeren Körper, um die es sich handelt, durch folgende Formeln repräsentiren:

$(\text{C}_6\text{H}_{12})''\text{Br}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{10})^{\text{IV}}\text{H}_2\text{J}_2.$
Hexylenbromür.	Diallyldihydriodat.
$(\text{C}_6\text{H}_{12})''2\text{H}_2\text{O}$	$[(\text{C}_6\text{H}_{10})^{\text{IV}}\text{H}_2]''2\text{H}_2\text{O}.$
Hexylglykol.	Diallyldihydrat.

2) Ueber das Octylglykol.

Wenn man essigsaures Silber auf Octylenbromür einwirken lässt, so entsteht nach P. de Clermont (Compt. rend. LIX, p. 80) das Acetat des Octylenoxyds. Es ist am *besten* die Substanzen im getrockneten Zustand zu mischen und zwar 1 Aeq. Bromür mit 2 Aeq. Acetat und dem Ge-

misch halbsoviel krystallisirbare Essigsäure zuzusetzen als man Octylenbromür angewendet hat. Der Zusatz der Essigsäure bezweckt nur eine innige Mischung des Silbersalzes mit dem Bromür. Das Gemisch wird anfangs im Wasserbade und zur Vollendung der Reaction zuletzt bis 120° erhitzt. Man zieht das entstehende Octylenoxydacetat sammt der überschüssigen Essigsäure durch Aether aus und destillirt die filtrirte ätherische Flüssigkeit. Anfangs geht der Aether, dann die Essigsäure mit dem Wasser über und zuletzt das Acetat. Dieses siedet nach geeigneter Reinigung durch fractionirte Destillation bei 245—250° und ist eine dicke, ölige, farblose Flüssigkeit, welche durch Zusatz von frisch geglühtem gepulverten Kali in kleinen Portionen bis zur alkalischen Reaction in essigsaures Kali und Octylglykol zersetzt wird, welch letzteres durch Destillation im Oelbade abgeschieden werden kann. Diese Zersetzung mit Kali muss aber mehrmals wiederholt werden.

Das durch fractionirte Destillation gereinigte *Octylglykol* ist eine ölige, farblose, geruchlose Flüssigkeit, die brennend aromatisch schmeckt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist und bei 0° das spec. Gew. 0,932, bei 29° 0,920 hat. Es siedet bei 235—240° und gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_8H_{18}O_2$ übereinstimmen.

Zur Darstellung des Chlorhydrins dieses Glykols erhitzte der Verf. concentrirte Chlorwasserstoffsäure mit dem Glykol in zugeschmolzener Röhre während mehrerer Tage im Wasserbade. Das Glykol färbte sich dabei ohne sich mit der Salzsäure zu mischen und schwamm als ölige Schicht auf dieser. Da aber diese Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt hatte, so stand der Verf. von weiteren Versuchen in dieser Richtung ab und wendete das von Carius angegebene Verfahren zur Darstellung von Hydrochloraten an, das bekanntlich darin besteht, eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure auf den Kohlenwasserstoff wirken zu lassen, der das Radical des Hydrochlorats bildet.

Es wurde reines Octylen zu einer 2—3procent. Lösung von unterchloriger Säure gesetzt und dadurch ein Gemenge von *Quecksilberoxychlorür*, Wasser und Octylenoxydhydro-

chlorat erhalten. Letzeres wurde in Aether gelöst, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Ueberschuss der Säure durch kohlensaures Natron neutralisirt. Durch fractionirte Destillation konnte alsdann die gelbliche aromatisch riechende Flüssigkeit bei 204—208° abgeschieden werden, deren Analyse Zahlen gab, die annähernd der Formel $C_8H_{17}ClO$ entsprechen. Die Analyse zeigte jedesmal einen kleinen Verlust an C und H, der wahrscheinlich durch eine secundäre oxydirende Wirkung bedingt wurde, durch welche eine an C und H ärmere Verbindung entstanden war, die in geringer Menge dem Octylchlorhydrin beigemischt blieb.

---

3) Neues Verfahren zur Darstellung des Allylen.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton erhielt C. Friedel schon früher zwei Chlorüre, von denen das eine identisch mit dem chlorirten Propylen C_3H_5Cl, das andere, das Methylchloracetat, nur isomer mit dem Propylenchlorür $C_3H_6Cl_2$ ist. Der Verf. vermuthete (Compt. rend. t. LIX, p. 294) dass diese Körper vortheilhafter zur Darstellung des Allylens seien als das bromirte Propylen aus dem es Sawitsch darstellte, weil letzteres schwierig zu bereiten ist, während man zur Darstellung des chlorirten Propylens nicht mehr als die berechnete Menge Phosphorchlorid braucht.

Als er in einer durch Eis gekühlten Röhre einige Grammen chlorirtes Propylen mit einem Ueberschuss von Aethernatron mischte, und dann die verschlossene Röhre ungefähr 18 Stunden hindurch auf 120° erhitzte, war eine grosse Menge Chlornatrium entstanden. Die fein ausgezogene Röhre wurde durch eine Kautschukröhre mit einem Apparate zum Sammeln von Gasen verbunden, dann geöffnet und auf solche Weise fast ohne Verlust ungefähr 1 Liter Gas erhalten. Die Entwickelung des Gases ging sehr regelmässig nach Oeffnung der Kapillarröhre vor sich, als sie schwächer ward, wurde die Röhre bis zum Kochen des Alkohols erwärmt. Das Gas sammelte man über Kochsalzlösung, die

das Allylen viel weniger absorbirt als reines Wasser. Mit ammoniakalischem Kupferchlorür geschüttelt, gab es den charakteristischen gelben Niederschlag, mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, selbst unter der Flüssigkeit im Lichte schnell rosa werdenden Niederschlag. Auch zeigte das Gas den charakteristischen Geruch des Allylens.

Das chlorirte Propylen liefert daher Allylen eben so leicht wie das bromirte Propylen. Man stellt ersteres dar durch tropfenweises Eingiessen von Aceton in Phosphorchlorid das sich in einem Ballon befindet, der durch eine gebogene Röhre mit einer langhalsigen Retorte verbunden ist, die durch eine Kältemischung abgekühlt wird (das chlorirte Propylen siedet zwischen 25 und 30°). Auch der Ballon muss zu Anfang der Reaction abgekühlt, gegen das Ende derselben aber schwach erwärmt werden. Das sich in der Retorte condensirende Product ist ein Gemenge von chlorirtem Propylen mit Aceton, Chlorwasserstoffsäure und ein wenig Phosphoroxychlorür und Methylchloracetol; man wäscht es in der Retorte 2—3 mal mit kaltem Wasser und hebt dieses mit einer Pipette ab. Das über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknete chlorirte Propylen kann ohne weitere Reinigung alsdann zur Darstellung des Allylens angewendet werden.

Das Methylchloracetol bleibt zum grössten Theil in dem Ballon mit Phosphoroxychlorür zurück; man scheidet es ab durch allmähliches Eingiessen des Balloninhaltes in eine viel Wasser enthaltende Flasche. Wenn die Zersetzung des Oxychlorürs vollständig erfolgt ist, decantirt man das Methylchloracetol, wäscht es nochmals mit Wasser und trocknet es.

Es wandelt sich durch alkalische Kalilösung unter Verlust von HCl in chlorirtes Propylen um; man kann es aber auch direct zur Darstellung von Allylen anwenden, indem man es mit einer genügenden Menge Natriumalkoholat erwärmt.

4) Ueber die Substitution des Wasserstoffs im Aether durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl.

Von Ad. Lieben.

(Compt. rend. t. LIX, p. 445.)

Ich habe kürzlich (s. dies. Journ. LXXXV, 305) gezeigt, dass bei Einwirkung von Chlor auf Aether bei gewöhnlicher Temperatur einfach gechlorter Aether $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5Cl}\\ \mathrm{C_2H_4Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ entsteht; der zweifach gechlorte Aether $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3Cl_2}\\ \mathrm{C_2H_3Cl_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ ist bekanntlich schon früher von Malaguti dargestellt worden (s. dies. Journ. XVIII, 27).

Später habe ich in Gemeinschaft mit A. Bauer gefunden, dass bei Einwirkung dieses einfach gechlorten Aethers auf Zinkäthyl zwei neue Producte entstehen, wovon das eine, welche sich bei niedriger Temperatur bildet, die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.Cl}\\ \mathrm{C_2H_4.C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ hat, während das andere sich in hoher Temperatur bildende nach der Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_4.C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ zusammengesetzt ist.

Ferner habe ich auch die Wirkung der concentrirten alkoholischen Kalilösung und des Natriumalkoholats auf den einfach gechlorten Aether untersucht und gefunden, dass ihre Wirkung zwar identisch ist, dass es aber, um die Bildung gewisser secundärer Producte zu vermeiden, besser ist, Natriumalkoholat anzuwenden. Beide Reagentien wirken sehr energisch auf den Aether, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; um die Reaction zu vollenden, erwärmt man den mit einem Kühler verbundenen Ballon im Wasserbad. Man entfernt die grosse Menge des entstandenen Alkalichlorürs, setzt zur alkoholischen Flüssigkeit Wasser im Ueberschuss und wäscht damit das sich ausscheidende Oel. Dieses Oel besteht hauptsächlich aus einem bei 159° siedenden Product, welches dichter als Wasser ist und höchst angenehm erfrischend riecht. Es zeigt die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.Cl}\\ \mathrm{C_2H_4.C_2H_5O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ und entsteht jedenfalls nach folgender *Gleichung*:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + NaC_2H_5O = \left\{\begin{matrix}C_2H_4.Cl\\C_2H_4.C_2H_5O\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Es ist jedoch sehr schwierig diesen Körper im reinen Zustand zu erhalten. Man kann ihn betrachten als Aether in welchem 1 At. Wasserstoff durch Chlor und ein anderes durch den Rückstand von Alkohol C_2H_5O welchen man *Oxäthyl* nennen kann, ersetzt ist.

Jenachdem man mit einer grösseren oder kleineren Menge alkoholischen Kalis arbeitet und längere oder kürzere Zeit erwärmt, ist das Product mit einem zweiten Körper, dessen Reactionen noch zu untersuchen sind, oder mit Einfachchloräther gemischt. Letzteren kann man leicht entfernen durch Behandlung des Products mit wässriger Kalilösung bei 100°, dadurch wird aber eine andere an Chlor reichere Substanz nicht abgeschieden. Ich habe diese Verbindung bisher noch nicht völlig trennen können.

Erhitzt man ein Gemenge von $\left.\begin{matrix}C_2H_4.Cl\\C_2H_4.C_2H_5O\end{matrix}\right\}O$ und NaC_2H_5O während einiger Stunden auf 140° in verschlossenen Röhren, scheidet das Chlornatrium ab, wäscht das Oel mit Wasser oder besser mit Chlorcalciumlösung und trocknet es über Chlorcalcium, so erhält man ein Oel, das fast ausschliesslich aus einer neuen Substanz besteht, die leichter als Wasser ist, bei 168° siedet und deren Zusammensetzung der Formel entspricht: $\left.\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5O\\C_2H_4.C_2H_5O\end{matrix}\right\}O$. Sie ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4.Cl\\C_2H_4.C_2H_5O\end{matrix}\right\}O + NaC_2H_5O = \left\{\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5O\\C_2H_4.C_2H_5O\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Endlich habe ich auch noch die Wirkung des concentrirten alkoholischen Kalis auf den Körper $\left.\begin{matrix}C_2H_4.Cl\\C_2H_4.C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ untersucht, der bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Einfachchloräther in der Kälte entsteht. Wenn man ein solches Gemisch in verschlossenen Röhren bis 140° während 20 Stunden erhitzt und dann ebenso wie oben beschrieben verfährt, so kann man als Hauptproduct einen bei 148° siedenden Körper abscheiden, ausserdem erhält man eine andere schon bei 70° *flüchtige* Verbindung, die aber stets in *sehr kleiner Menge entsteht* und deren Natur noch nicht ge-

nau untersucht ist. Das bei 148° siedende Hauptproduct ist eine ätherisch-riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und hat die Formel: $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_4.C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$. Sie entsteht nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.Cl}\\ \mathrm{C_2H_4.C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}+\mathrm{KC_2H_5O}=\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.C_2H_5O}\\ \mathrm{C_2H_4.C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}+\mathrm{KCl}.$$

Man sieht also, dass in allen diesen Reactionen die concentrirte Lösung von Kali in Alkohol dieselben chemischen Functionen wie das Kaliumäthylat zeigt.

Offenbar sind die beschriebenen Körper Typen ganzer Reihen neuer organischer Verbindungen und es würden bei Anwendung von Natriummethylat die entsprechenden Methylverbindungen entstehen etc. Ihre allgemeinen Formeln sind folgende:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.Cl}\\ \mathrm{C_2H_4.C_nH_{2n+1}O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O};\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.C_mH_{2m+1}O}\\ \mathrm{C_2H_4.C_nH_{2n+1}O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O};$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4.C_nH_{2n+1}O}\\ \mathrm{C_2H_4.C_mH_{2m+1}}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Jedenfalls ist das Studium der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen sehr interessant, da sie unter sich nicht nur die einfachsten Beziehungeu in der Zusammensetzung zeigen, sondern weil man bei denselben mehr als in den meisten andern Fällen eine wahre Analogie in ihrer Constitution annehmen kann; denn sie sind alle Derivate desselben Körpers und durch gleiche Reactionen erhalten.

---

5) Ueber die Dichloressigsäure.

Nach E. J. Maumené's Erfahrungen ist es sehr schwierig, ja fast unmöglich, die Dichloressigsäure aus der Essigsäure zu gewinnen, dagegen erhält man sie leicht aus der Monochloressigsäure deren Darstellung aus der Essigsäure keine Schwierigkeit hat (Compt. rend. t. LIX. p. 84).

Es werden 3 Aeq. Monochloressigsäure mit 5 Aeq. trockne[illegible]rs in grossen Flaschen zusammengebracht;

nach 24 Stunden ist die Wirkung vollendet und es hat sich nun Dichloressigsäure gebildet, eine im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit. Sie wurde zur Vertreibung der Chlorwasserstoffsäure offen im Wasserbade während einer Stunde erhitzt und dann in einem kleinen Apparat (ohne Korkstöpsel der sehr stark angegriffen wird) destillirt; das letzte Product ist reine Säure.

Sie ist flüssig, krystallisirbar (ähnlich wie salpetersaures Silber, essigsaures Blei etc.) in rhombischen Tafeln, hat vor dem Festwerden bei 15° das spec. Gew. 1,5216 und siedet gegen 195°.

Der Verf. stellte das Silbersalz dar durch Einwirkung der Säure auf mit Wasser befeuchtetes Silberoxyd; wenn man +40° nicht überschreitet, so zeigt sich keine Spur der Zersetzung und bei raschem Filtriren entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet, perlglänzende weisse Krystalle bildet, die sich aber im Lichte, ebenso wie das Oxalat und Acetat, ein wenig verändern. Sie sind wenig löslich in Wasser zu einer vollkommen klaren Lösung.

Wärme wirkt auf das dichloressigsaure Silber wie auf das Trichloracetat, es kann auf Papier zersetzt werden, ehe dieses gelblich wird; dabei bildet sich Chloressigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Wasser, Kohlenoxyd und Chlorsilber. Ebenso verhält sich die Lösung des Salzes, wenn sie bis 75—80° erwärmt wird, es tritt ein sehr lebhaftes Aufbrausen ein indem ein Gemenge gleicher Aequivalente von CO_2 und CO entweicht, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_4HCl_2AgO_4 + 3AgO = C_2O_4 + C_2O_2 + 2AgCl + 2Ag + HO.$$

Die Zersetzung des Dichloracetats ist unter diesen Umständen so vollständig, dass man auf solche Weise es analysiren oder doch wenigstens seinen Kohlenstoffgehalt genau bestimmen kann, wie nachstehende Analysen des Verf. beweisen.

1) 0,327 Grm. dichloressigsaures Silber (kalt über Schwefelsäure getrocknet) mit 1 Th. Sand gemischt und geglüht, gaben 1,198 Grm. Rückstand, der 0,198 Grm. AgCl enthielt.

2) 0,214 Grm. verbrannt gaben 0,128 Grm. AgCl.

3) 0,636 Grm. in Wasser gelöst, mit 1 Grm. Silberoxyd versetzt und gekocht, gaben 126 C.C. Gas bei 12° und 0,758 M. D. aus gleichen Volumen CO_2 und CO bestehend, und das Silberoxyd enthielt nach der Zersetzung 0,770 Grm. AgCl.

4) 0,439 Grm. Silbersalz gaben 0,164 Grm. CO_2 und 0,020 Grm. HO.

	I.	II.	III.	IV.		Ber.
Kohlenstoff	—	—	10,09	10,19	C_4	10,16
Wasserstoff	—	—	—	0,51	H	0,44
Chlor	—	—	30,00	—	Cl_2	30,08
Silber	45,57	45,01	—	—	Ag	45,76
Sauerstoff	—	—	—	—	O_4	13,56
						100,00

Der Verf. behielt nicht genug freie reine Säure zurück um eine Dampfdichtebestimmung machen zu können; er bestimmte aber das Chlor, welche Bestimmung sich gut mit der Formel $C_4H_2Cl_2O_4$ vereinigt.

6) Ueber das Bouquet der Weine.

Um den eigenthümlichen Geruch der Weine, den man bis jetzt der Anwesenheit verschiedener zusammengesetzter Aetherarten zuschreibt, synthetisch nachzuahmen, hat Maumené (Compt. LVII, 482) Oenanthäther oder vielmehr das Destillat von 60 Liter frischer Weinhefe und 60 Liter Wasser, ferner 1 Volumen valeriansaurem Amyläther in 6 Volumen Weingeist von 36° (Birnenessenz) endlich gewöhnlichen Butteräther angewendet.

Wenn man nur wenige Tropfen der gedachten Aetherarten nimmt, so bekommt die Flüssigkeit das Bouquet verschiedener Weinsorten, z. B. bei Butteräther das des guten Bouzy; aber wenn die Quantität des Zusatzes gesteigert wird, schwindet die Aehnlichkeit mit Wein. Der Geschmack solcher künstlicher Gemische entfernt sich jedoch weiter von dem der Weine als ihr Geruch.

Unter den verschiedenen anwendbaren Aetherarten scheinen die Alkohole und Säuren von höherem Aequivalent den Vorzug zu verdienen.

XXXIX.

Ueber die Mesoxalsäure.

Von

Theodor Deichsel.

Durch Zersetzung des Alloxans mit Bleizuckerlösung und Kochen des alloxansauren Baryums mit Wasser erhielten Liebig und Wöhler bei ihren Untersuchungen der Harnsäurederivate*) ein Bleisalz und Baryumsalz, die sie als Salze einer eigenthümlichen neuen Säure erkannten, welcher sie den Namen Mesoxalsäure beilegten. Die Säure selbst konnten sie nicht in reinem Zustande erhalten; zufolge der Analysen der beiden Salze gaben sie ihr die Formel $C_3O_4 + 2\,aq$, das Bleisalz sollte nach der Formel $C_3O_4 + 2PbO$, das Baryumsalz $C_3O_4 + BaO + HO$ zusammengesetzt sein. Später haben Svanberg und Kolmodin**) das Baryum- und Calciumsalz der Säure dargestellt. Ihre Angaben über das erstere weichen von denen Liebig's und Wöhler's theilweise ab, für das bei 90° getrocknete Baryumsalz stellten sie die Formel $C_3O_4 + BaO$ auf, ohne jedoch die Kenntniss der Säure wesentlich zu fördern. Vor Kurzem erhielt ferner Baeyer***) durch Behandeln der Amidomalonsäure mit Jod eine neue Säure oder vielmehr ein Baryumsalz derselben, dessen Analysen zu der Formel $\overline{C}_3Ba_2\overline{O}_5 + 3\,aq$ führten und das seiner Entstehung nach das Baryumsalz der Mesoxalsäure sein musste.

$$\underset{\text{Amidomalonsäure}}{\overline{C}_3H_3(NH_2)\overline{O}_4} + 2J + H_2\overline{O} = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{\overline{C}_3H_2\overline{O}_5} + NH_4J + HJ.$$

Die Eigenschaften dieses Salzes stimmten aber weder mit den, dem mesoxalsauren Baryum von Liebig und Wöhler beigelegten, noch auch mit den von Svanberg und Kolmodin angegebenen überein, und da es Baeyer

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVI, p. 298; dies. Journ. XIV, 385.
**) Berzelius, Jahresbericht XXVII, p. 165.
***) *Dies. Journ. XC, p. 337.*

auch nicht gelang, durch Zersetzen desselben die Mesoxalsäure zu erhalten, da stets ein mit Oxalsäure verunreinigtes Product erhalten wurde, so sah er sich dadurch veranlasst, die neue Säure nur für isomer mit der von Liebig und Wöhler erhaltenen Mesoxalsäure anzusehen. Auf seine Veranlassung unternahm ich ein genaueres Studium dieser beiden Säuren, einerseits weil die mehrfach angezweifelte Darstellung der Mesoxalsäure aus Alloxan von Wichtigkeit für die Entscheidung über die Constitution dieses Körpers und die Eigenschaften der Säure wegen ihrer Stellung im Systeme selbst von hohem Interesse, andrerseits um die Frage über eine möglicherweise stattfindende Isomerie zu entscheiden.

Die von Liebig und Wöhler angegebene Darstellung des mesoxalsauren Bleis schien für die Gewinnung der Mesoxalsäure aus Alloxan einen einfachen Weg zu bieten. Ich habe die Vorgänge bei dieser Zersetzung vielfach studirt, ohne dass es mir gelungen wäre, eine Methode der Darstellung der Mesoxalsäure daraus zu machen.

Nimmt man geringe Quantitäten Alloxan, etwa 5—6 Grm. zur Zersetzung, so erhält man unter den von Liebig und Wöhler angegebenen Erscheinungen ein Bleisalz, was die Eigenschaften ihres mesoxalsauren Bleis zeigt, leider aber wie auch dort stets mehr oder weniger durch stickstoffhaltige Materie verunreinigt ist, die sich beim Glühen durch Entwicklung von Ammoniak deutlich bemerklich macht. Bei wiederholten Versuchen habe ich niemals ein Bleisalz erhalten können, was beim Glühen nicht Ammoniak entwickelte. Ungünstiger gestaltet sich die Sache noch bei Anwendung grösserer Quantitäten, wie sie nothwendig erschien, wenn diese Reaction überhaupt zur Grundlage einer Darstellungsmethode dienen sollte. In diesem Falle ist ein Rothwerden der Flüssigkeit und die Bildung grosser Mengen von stickstoffhaltigen Bleisalzen nicht zu vermeiden. Es treten dann dieselben Erscheinungen ein, welche Liebig und Wöhler beobachteten, als sie Bleizuckerlösung in eine heisse Lösung von Alloxan tropften. Das auf diese Weise erhaltene Bleisalz gab bei der Zersetzung mit Schwe-

felwasserstoff stets eine Flüssigkeit, welche viel Dialursäure und Oxalsäure enthielt.

Es wurde nun versucht, mesoxalsaures Baryum durch Zersetzung des alloxansauren Baryums zu gewinnen, in der Weise wie Liebig und Wöhler dasselbe dargestellt hatten. Die Reaction erfolgt hierbei allerdings in der von diesen Chemikern beschriebenen Art und Weise, allein man erhält bei Anwendung einer nur etwas beträchtlichen Menge alloxansauren Baryums beim Eindampfen der gekochten und filtrirten Flüssigkeit ein sehr dunkel gefärbtes Salz, und beim Zersetzen desselben eine ganz dunkle Lösung der Säure, die stets grosse Mengen von Oxalsäure enthält.

Die schon von Svanberg und Kolmodin und später von Baeyer gemachte Beobachtung, dass sich das mesoxalsaure Baryum beim Kochen mit Wasser zersetzt, liess vermuthen, dass dasselbe auch in diesem Falle schädlich wirken musste. Allein es zeigte sich bald, dass das alloxansaure Baryum ohne Erhitzung der Lösung bis zum Kochen nie vollständig zerlegt werde. Von noch grösserer Wichtigkeit erschien es, das Eindampfen der Lösung des mesoxalsauren Baryums zu umgehen, da dabei stets eine Zersetzung des Salzes deutlich zu bemerken war.

Nach folgender, durch viele Versuche erprobten Methode, ist es mir endlich gelungen, grössere Quantitäten von Mesoxalsäure zu erhalten.

In Wasser von 80° C. wird soviel alloxansaures Baryum eingetragen, dass auf je 1 Liter etwa 5 Grm. trocknes Salz kommen und die so erhaltene Lösung schnell zum Kochen erhitzt. Das Sieden wird etwa 5—10 Minuten unterhalten, dann das Feuer entfernt und die Flüssigkeit filtrirt und abkühlen gelassen; es scheidet sich dabei ein Theil des mesoxalsauren Baryums in Krystallen ab. Hat man das oben angegebene Verhältniss zwischen Wasser und alloxansaurem Baryum nicht inne gehalten, oder die Lösung nicht lange genug gekocht, so kann es vorkommen, dass das abgeschiedene mesoxalsaure Baryum durch alloxansaures Salz verunreinigt ist. Ein zu langes Kochen giebt Veranlassung zur Entstehung von oxalsaurem Baryum. Bei genauer Befolgung der obigen Vorschrift ist das abgeschiedene Salz

fast chemisch rein. Die Mutterlauge davon wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt, man erhält einen farblosen, flockigen Niederschlag von fast reinem mesoxalsauren Blei, der sich nach längerem Stehen krystallinisch absetzt und durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das zuerst auskrystallisirte Baryumsalz kann man zur Darstellung der reinen Säure mit Schwefelsäure genau zersetzen, es wird zu diesem Zweck ganz fein gerieben und längere Zeit bei etwa 40—50° mit der Säure digerirt. Das ausgewaschene Bleisalz wird ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure mit essigsaurem Baryum oder nach theilweisem Neutralisiren mit Ammoniak mit salpetersaurem Silber gefällt. Die so erhaltenen Salze sind fast chemisch rein und können durch Schwefelsäure, resp. Salzsäure zerlegt und so die reine Säure abgeschieden werden. Man kann das Bleisalz nicht mit Schwefelwasserstoff zerlegen, weil die Säure sich bereits früher zersetzt, als es gelingt, den in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die auf irgend eine der angegebenen Weisen erhaltene wässrige Lösung der Säure wird bei etwa 40—50° zur Syrupsconsistenz eingedampft, wobei dann sofort die Krystallisation erfolgt. Sobald sich Krystalle zu zeigen beginnen, muss die Flüssigkeit vom Wasserbade entfernt und in einen Exsiccator gebracht werden; es erstarrt dann die ganze Masse zu concentrisch vereinigten, bisweilen deutlich ausgebildeten Prismen. Setzt man das Eindampfen auch nach Beginn der Krystallisation noch fort, so fängt die Säure schon bei dieser Temperatur an sich unter schwacher Gasentwicklung zu zersetzen.

Eine in dieser Weise dargestellte Probe gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

0,3771 Grm. gaben 0,3613 CO_2 und 0,1039 H_2O.

Die Zahlen entsprechen der Formel: $C_3H_2O_5 + 2\,aq$.

		Ber.	Gefunden.
3 C	= 36	26,47	26,16
4 H	= 4	2,94	3,06
6 O	= 96		
	136		

Ich versuchte nun weiter auch aus dem von Baeyer erhaltenen Baryumsalz die reine Säure abzuscheiden. Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach der von Baeyer angegebenen Methode.*) Durch Zersetzen desselben mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bei 40—50° erhielt ich Krystalle, die denen der aus Alloxan erhaltenen Säure äusserlich ähnlich waren und völlig gleiche Reactionen zeigten. Die Analyse bestätigte die dadurch schon vorher sehr wahrscheinlich gemachte Identität beider Säuren.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab folgende Zahlen:

1) 0,2753 Grm. gaben 0,2676 CO_2 und 0,077 H_2O
2) 0,4172 „ „ 0,4053 CO_2 und 0,1167 H_2O

Die Formel $C_3H_2O_5 + 2\,aq.$ verlangt

		Gefunden.	
		1.	2.
3 C	26,47	26,51	26,50
2 H	2,94	3,09	3,11

Die Substanz war in beiden Fällen bei 100° getrocknet, ohne dass sie dabei Wasser verloren hätte; einer höheren Temperatur konnte sie nicht ausgesetzt werden, ohne dass theilweise Zersetzung erfolgte.

Die nach jeder der beiden Darstellungsmethoden erlangte Säure zeigte folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt, wie bereits angegeben, aus der syrupdicken Lösung in prismatischen Krystallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Die Krystalle ziehen beim Liegen an der Luft mit grosser Begierde Wasser an und zerfliessen nach kurzer Zeit. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, mit essigsaurem Blei giebt sie sogleich einen flockigen Niederschlag von mesoxalsaurem Blei, mit essigsaurem Baryum ebenfalls einen amorphen, flockigen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in körnige Krystalle verwandelt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Baryum- und Calciumsalzen amorphe Niederschläge, mit Silberlösung einen zuerst farblosen amorphen Niederschlag, der sich bald in schwach gelblich gefärbte

*) *A. a. O.*

Nadeln verwandelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen farblosen, schweren Niederschlag, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht verändert, Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag.

Erhitzt man die Säure im Proberöhrchen über 100°, so schmilzt sie schon bei 115° ohne jedoch Wasser abzugeben, zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Bei wenig erhöhter Temperatur fängt sie an sich zu bräunen und unter Gasentwicklung zu zersetzen. Die geschmolzene Säure erstarrt erst wieder bei etwa 55°. Die concentrirte wässrige Lösung fängt schon bei etwa 70—80° an sich zu zersetzen.

Salze der Mesoxalsäure.

Die Mesoxalsäure ist zweibasisch und bildet vorzugsweise leicht Salze mit zwei Atomen Metall. Sie sind fast sämmtlich leicht löslich in Wasser und krystallisirbar, unlöslich in Alkohol und Aether; schwer löslich in Wasser sind nur das Bleisalz, Silbersalz und Baryumsalz. Sie zeigen mit Ausnahme des Ammonsalzes, die merkwürdige Eigenschaft, auch nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Wasser festzuhalten, das ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann, ein Verhalten, das sich in derselben Weise bei den Salzen der Glyoxalsäure wiederfindet.

Mesoxalsaures Baryum $C_3Ba_2O_5 + 3\,aq.$

Eine Darstellung dieses Salzes ist bereits bei der Bereitung der reinen Säure angegeben worden. Man erhält es auf diesem Wege in schönen farblosen, unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren, prismatischen, sehr festen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nur wenig löslich sind. Fällt man die Lösung der reinen Säure mit essigsaurem Baryum, so erhält man einen flockigen, amorphen, sehr voluminösen Niederschlag desselben Salzes, der sich bei längerem Stehen zusammenballt und krystallinisch wird; die Krystalle zeigen jedoch auch unter dem Mikroskop keine bestimmten Formen. Beim Erhitzen bis auf 170—180° werden sie gelb und verlieren unter bereits beginnender Zersetzung vollständig ihr Wasser. *Dampft man* eine Lösung des Salzes vorsichtig ein, so schei-

det sich das Salz unter theilweiser Zersetzung in blättrigen Massen ab, die keine Spur von Krystallisation zeigen. Es ist diess die Form des Salzes, in welcher auch Liebig und Wöhler dasselbe erhalten und analysirt haben und die Svanberg und Kolmodin wahrscheinlich zu der Angabe veranlasste, dass das Salz in blättrigen Krystallen krystallisire. Ich habe das Salz auch aus der aus Amidomalonsäure gewonnenen Mesoxalsäure dargestellt und gefunden, dass es mit dem aus Alloxan erhaltenen vollständig identisch ist und stets in derselben Form auftritt, wie das mit essigsaurem Baryum aus der Lösung der reinen Mesoxalsäure erhaltene Salz. Da von Baeyer bereits mehrere Analysen dieses Salzes angegeben worden sind, so habe ich mich begnügt, durch Bestimmung des Baryumgehaltes auch einen analytischen Beleg für die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Salze zu geben, namentlich also für die beiden Formen, in denen das aus alloxansaurem Baryum erhaltene Salz auftritt.

Probe I, erhalten durch Fällen der Lösung der Säure mit essigsaurem Baryum:

0,5006 Grm. gaben 0,4162 SBa_2O_4 = 48,96 p.C. Ba.

Probe II, erhalten durch Auskrystallisiren der heissen wässrigen Lösung:

0,3126 Grm. gaben 0,2604 SBa_2O_4 = 49,01 Ba.

Die Formel $C_3Ba_2O_5 + 3aq$ verlangt

	Ber.	Baeyer.		Gefunden. Liebig.		D. I.	D. II.
3 C	12,83	12,81	12,69	—	—	—	—
3 H	1,07	1,22	1,42	—	—	—	—
2 Ba	48,92	48,58	48,09	50,23	50,09	48,96	49,01

Die Analyse bestätigt die Identität beider Salze unter einander und mit dem von Baeyer dargestellten. Der von Liebig gefundene, etwas zu hohe Baryumgehalt ist wohl durch eine bereits stattgefundene geringe Zersetzung seines Salzes zu erklären.

Ich habe kein Salz erhalten können, was, wie Svanberg und Kolmodin angeben, bei 90° wasserfrei wird. Diese Angabe lässt vermuthen, dass sie ein sehr unreines, *wahrscheinlich stark mit* oxalsaurem Baryum gemischtes

Salz in Händen gehabt haben. Die Zurückhaltung ihrer analytischen Resultate nimmt ihren Angaben jeden Werth.

Mesoxalsaures Blei. $C_3Pb_2O_5 + 2PbHO$.

Dieses Salz ist ebenfalls schon von Liebig und Wöhler erhalten worden, und diente ihnen als Ausgangspunkt für die Bereitung der Mesoxalsäure. Die von ihnen gegebene Darstellungsmethode liefert indess, wie bereits früher erörtert, nie ein reines Salz. Ihre Analysen ergaben einen Gehalt von 6,6 p.C. C, 0,179 p.C. H und 80,43 p.C. PbO, woraus sie die Formel $C_3O_4 + 2PbO$ ableiteten, indem sie den geringen Wasserstoffgehalt einer stickstoffhaltigen Verunreinigung zuschrieben, die auch die geringe Ammoniakentwicklung beim Erhitzen des Salzes erklärte.

Ich habe das Salz aus der aus Amidomalonsäure erhaltenen reinen Mesoxalsäure dargestellt und analysirt. Beim Erhitzen bis auf 120° verlor es kein Wasser. Die Bleibestimmung im getrockneten Salze gab folgende Zahlen:

0,6133 Grm. gaben 0,6671 SPb_2O_4 = 74,28 p.C. Pb.

Die Formel $C_3Pb_2O_5 + 2PbHO$ verlangt

		Gefunden.	
		Liebig.	D.
3 C	6,57	6,6	—
2 H	0,36	0,179	—
4 Pb	13,72	74,1	74,28

Die erhaltenen Zahlen würden allerdings ebenso gut der Formel $C_3Pb_4O_6$ entsprechen, aber das bei 120° getrocknete Salz ist nicht wasserfrei, sondern giebt bei stärkerem Erhitzen im Proberöhrchen Wasser ab, es muss also offenbar noch Wasserstoff enthalten, was auch nach dem Verhalten der anderen Salze wahrscheinlich ist.

Die Darstellung dieses Salzes aus der freien Säure und essigsaurem Blei bestätigt auch die Angabe von Liebig und Wöhler nicht, dass in diesem Falle ein saures Salz von der Formel $C_3O_4 + PbO + HO$ entstehe. Das Bleisalz löst sich allerdings in überschüssiger Mesoxalsäure, aber das mit essigsaurem Blei gefällte ist stets das eben beschriebene basische Salz. Das Salz ist fast vollständig unlöslich in kaltem Wasser und eignet sich vorzüglich zur Gewinnung der Mesoxalsäure aus sehr verdünnten Mutterlaugen.

Mesoxalsaures Silber. $C_3Ag_2O_5 + 2\,aq.$

Auch dieses Salz ist von Liebig und Wöhler schon dargestellt, aber nicht analysirt worden. Sie beschreiben dasselbe als gelben amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure metallisches Silber giebt und für den sie nach Analogie mit dem von ihnen analysirten Bleisalz die Formel $C_3O_4 + 2\,AgO$ annahmen.

Ich habe dieses Salz sowohl aus der aus alloxansaurem Baryum, als auch aus der aus Amidomalonsäure gewonnenen Mesoxalsäure dargestellt. Die völlige Gleichheit der physikalischen Eigenschaften beider Salze sprach für ihre Identität, die weiter unten aufgeführten Resultate der Analyse erhoben dieselbe zur Gewissheit. Das Salz wird am leichtesten erhalten, wenn man die Lösung eines neutralen mesoxalsauren Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt. Man erhält dabei zuerst einen amorphen, vollständig farblosen Niederschlag, der sich schnell zusammensetzt und sich in gelblich gefärbte Krystalle verwandelt, die unter dem Mikroskop als zu Büscheln vereinigte Nadeln erscheinen. Ein intensiv gelb gefärbtes Salz ist immer unrein und wird namentlich leicht erhalten, wenn man die Lösung der durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure mit salpetersaurem Silber fällt. Ein solches Salz ist von ganz citronengelber Farbe und enthält gewöhnlich beträchtliche Mengen von Schwefelsilber. Auch die beim Erhitzen der Mesoxalsäure entstehenden Zersetzungsproducte veranlassen eine gelbe Färbung des Silberniederschlags.

Von den zur Analyse verwendeten Proben sind 1, 2, 3 aus der aus Amidomalonsäure erhaltenen, 4 und 5 aus der von der Zersetzung des alloxansauren Baryums herrührenden Säure erhalten; sie sind sämmtlich durch längeres Liegen im Exsiccator getrocknet, da sie sich beim Erhitzen anfingen zu zersetzen.

1) 0,3788 Grm. gaben 0,3118 AgCl = 61,83 p.C. Ag
2) 0,3384 „ „ 0,276 AgCl = 61,39 p.C. Ag
3) 0,4551 „ „ bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,165 Grm. CO_2 und 0,0272 Grm. H_2O

4) 0,3313 Grm. gaben 0,2711 AgCl = 61,58 p.C.

5) 0,3672 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1386 CO_2 und 0,0262 H_2O.

Die Formel $C_3Ag_2O_5 + 2aq.$ verlangt

		Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
3 C = 36	10,28	—	—	9,89	—	10,3
2 H = 2	0,57	—	—	0,66	—	0,79
2 Ag = 216	61,71	61,83	61,39	—	61,58	—
6 O = 96						
350						

Durch diese Bestimmungen war auch der letzte noch mögliche Zweifel in Betreff der Identität der beiden Mesoxalsäuren beseitigt und habe ich mich begnügt, für die Bereitung der im Folgenden noch zu beschreibenden Verbindungen die Mesoxalsäure stets auf dem kürzeren Wege aus alloxansaurem Baryum darzustellen.

Das Silbersalz wird am Lichte, auch im diffusen, mit grosser Schnelligkeit gelbgrau und bald schwarz und zersetzt sich auch in Berührung mit Wasser, besonders in alkalischer Flüssigkeit mit der grössten Leichtigkeit.

Nach Liebig und Wöhler soll sich das Salz beim Kochen mit Wasser gerade auf in Kohlensäure und metallisches Silber zerlegen, nach der Gleichung:

$$C_3O_4 + 3AgO = 3CO_2 + 2Ag.$$

Diese Art der Zersetzung findet jedoch nur statt in der noch silberhaltigen, ammoniakalischen Flüssigkeit, wo sich das freie Silberoxyd an der Zersetzung betheiligt.

$$C_3Ag_2O_5 + Ag_2O = 3CO_2 + 4Ag.$$

Kocht man das Silbersalz mit reinem Wasser, so zersetzt es sich ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von metallischem Silber, aber es entsteht dabei Oxalsäure nach der Gleichung:

$$C_3Ag_2O_5 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2Ag + CO_2.$$

Die entstandene Oxalsäure zersetzt zu gleicher Zeit ein zweites Molekül Silbersalz und bildet oxalsaures Silber, während die abgeschiedene Mesoxalsäure in Lösung geht. Filtrirt man die Flüssigkeit vom Niederschlage, und dampft *sie vorsichtig* ein, so erhält man nur unzersetzte Mesoxal*säure.* Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, so

lässt sich die Oxalsäure in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit nachweisen. Die ausgezeichneten Eigenschaften des Silbersalzes machen dasselbe besonders geeignet für die Erkennung der Mesoxalsäure.

Mesoxalsaures Natrium. $C_3Na_2O_5 + 2aq.$

Man erhält dieses Salz am leichtesten aus der reinen Säure, wenn man die Lösung derselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung von essigsaurem Natrium vermischt und zur Flüssigkeit allmählich Alkohol hinzufügt. Es scheidet sich dabei bald krystallinisch in sehr feinen Blättchen ab, die unter dem Mikroskop hauptsächlich die nebenstehende Form zeigen. Sie sind ganz unlöslich in starkem Alkohol, leicht löslich dagegen in kaltem und warmen Wasser.

Die Natriumbestimmung durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure gab folgende Zahlen:

0,239 Grm. gaben 0,1891 SNa_2O_4 = 25,63 p.C. Na.

Die Formel $C_3Na_2O_5 + 2aq.$ verlangt

		Gefunden.
2Na	25,55	25,63 p.C.

Die Probe war bei 120° getrocknet worden ohne Wasser zu verlieren.

Mesoxalsaures Ammon. $C_3(NH_4)_2O_5$.

Das Salz wird leicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit und nöthigenfalls etwas Alkohol versetzt. Es fällt dabei nach einiger Zeit in Gestalt von kleinen körnigen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, und die merkwürdige Eigenschaft zeigen, an der Luft roth zu werden.

Auch die wässrige Lösung des Salzes wird nach einiger Zeit intensiv roth, eine Erscheinung, die unwillkürlich an die Murexid-Bildung bei den Substanzen aus der Harnsäure-Gruppe errinnert und vermuthen lässt, dass das Murexid von einem Amide der Mesoxalsäure abzuleiten sei, wie diess von Baeyer bereits früher behauptet worden. Das *Ammonsalz ist das einzige* wasserfreie Salz, welches ich

erhalten konnte, vielleicht ist es wie bei der Glyoxylsäure auch das einzige überhaupt existirende.

0,4338 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei: 0,3757 CO_2 und 0,2295 H_2O.

Die Formel $C_3(NH_4)_2O_5$ verlangt

			Gefunden.
3 C	= 36	23,68	23,63
2 N	= 28		
8 H	= 8	5,26	5,58
5 O	= 80		
	152		

Das Salz war nur durch längeres Liegen im Vacuum getrocknet.

Von andern Salzen der Mesoxalsäure habe ich noch die folgenden dargestellt, jedoch nicht analysirt.

Das *Kaliumsalz* wird als Oel erhalten, wenn man die freie Säure mit essigsaurem Kalium und Alkohol vermischt und erstarrt nach einiger Zeit zu langen feinen Nadeln, die in Wasser noch leichter löslich sind als das Natronsalz.

Das *Kupfersalz* entsteht, wenn man die Lösung der freien Säure mit essigsaurem Kupfer und Alkohol vermischt in Gestalt eines amorphen blauen Niederschlages, der sich nach einigen Stunden in schöne blaue Krystalle verwandelt.

Das *Kadmiumsalz* wird in derselben Weise wie das vorige erhalten und krystallisirt in sehr schönen mikroskopischen Prismen.

Mesoxaläther. Man erhält den Aether, wenn man das Silbersalz mit der äquivalenten Menge Jodäthyl, das mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohol vermischt ist, einige Stunden im Wasserbade erhitzt, indem man den Kolben mit der Mischung mit einem aufsteigenden Kühler verbindet. Der Aether bleibt nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Alkohols in Gestalt eines schwach gelb gefärbten, sehr schweren flüssigen Oels zurück, das nicht ohne Zersetzung flüchtig ist; er löst sich sehr leicht in Wasser, indem er sich damit zu Mesoxalsäure umsetzt. Man kann die Säure aus diesem Grunde auch nicht mit Alkohol und Salzsäure ätherificiren.

Da der Aether nicht destillirbar ist, so hatte ich kein Mittel, mir ein Präparat für die Analyse zu verschaffen, für

dessen Reinheit ich einstehen könnte. Ich habe eine Probe des rohen Oeles in absolutem Aether gelöst und nach dem Filtriren und Verdunsten des Aethers analysirt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden die folgenden Zahlen erhalten:

0,409 Grm. gaben 0,65 CO_2 und 0,2217 H_2O.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_3(C_2H_5)O_5 + 2aq$ welche verlangt

			Gefunden.
7 C	= 84	43,75	43,34
12 H	= 12	6,25	6,02
6 O	= 96		
	192		

Es scheint darnach, als ob auch der Aether noch das Molekül Wasser enthielte, welches sich in der freien Säure und bei den meisten ihrer Salze wiederfindet. Der Aether löst sich leicht in wässrigen, alkalischen Flüssigkeiten, indem er damit mesoxalsaures Salz giebt. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit giebt ein krystallisirtes Amid, von dem ich leider nicht genug für die Analyse hatte. Es färbt sich an der Luft ebenso schnell roth wie das Ammonsalz, die Lösung trocknet allmählich zu einer dunkelrothen Masse ein, die mit rother Farbe in Alkohol löslich ist. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese merkwürdigen Verhältnisse genauer zu studiren.

Reduction der Mesoxalsäure.

Wird in eine ziemlich verdünnte Lösung von Mesoxalsäure Natriumamalgam eingetragen, während man die Flüssigkeit gegen das Ende der Reaction auf etwa 80—90° erwärmt, so ist die Säure nach 24 Stunden vollständig reducirt. Die entstandene alkalische Flüssigkeit enthält eine neue Säure, welche alle Eigenschaften der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen Tartronsäure zeigt. Die mit Essigsäure neutralisirte Flüssigkeit giebt mit Bleizucker und essigsaurem Baryum amorphe, bald krystallinisch werdende Niederschläge, mit Salpetersäure neutralisirt giebt sie eben solche Niederschläge mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) und Quecksilberchlorid, sowie mit salpetersaurem Silber. *Ich habe von dem Silbersalze* eine grössere Quan-

tität dargestellt; es zeigte folgende Eigenschaften: einer vollkommen neutralen Flüssigkeit fällt es in Ges eines flockigen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschla der sich bald zusammensetzt und dann in Gestalt fei Krystallkörner erscheint, es ist schwer löslich in kalt ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und sehr lei löslich auch in verdünnter Salpetersäure und Ammoni Wird die wässrige Lösung einige Zeit erhitzt, so trübt sich unter Abscheidung von metallischem Silber, das un löste Salz zersetzt sich fast gar nicht beim Kochen Wasser. Am Lichte bleibt es lange Zeit ungeschwä beim Erhitzen verpufft es schwach.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Sal gab folgende Zahlen:

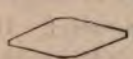
1) 0,3551 Grm. gaben 0,1391 CO_2 und 0,0262 H_2O bei Verbrennung mit chromsaurem Blei.
2) 0,3667 Grm, gaben 0,235 metallisches Silber.
3) 2989 „ „ 0,1915 „ „

Die Formel des tartronsauren Silbers $C_3H_2Ag_2O_5$ verla

			Gefunden.		
			1.	2.	3.
3 C =	36	10,78	10,68	—	—
2 H =	2	0,6	0,82	—	—
2 Ag =	216	64,67	—	64,1	64,1
5 O =	80				
	334				

Da das Silbersalz beim Erhitzen schwach verpufft, war ein kleiner Verlust an Silbersalz bei den Analy nicht zu vermeiden, daher der etwas zu niedrig gefund Silbergehalt.

Das Bleisalz fällt, wie schon erwähnt, zuerst ebenf als amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen bald krystallinische Blättchen verwandelt, die u



dem Mikroskop die nebenstehende Form gen.

Am charakteristischsten ist wohl der Niederschlag, chen die Säure mit Quecksilberchlorid giebt, der nach eini Zeit nach dem Zusammenbringen der Lösungen in Ges *sehr* feiner, stark glänzender Blättchen erscheint.

Die Eigenschaften der untersuchten Salze, sowie

Resultate der Analyse des Silbersalzes schienen mir hinreichend beweisend für die Identität des Reductionsproductes der Mesoxalsäure mit der Tartronsäure zu sein, und habe ich es deshalb unterlassen, die Säure in freiem Zustande darzustellen.

Die eben beschriebenen Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass die Entstehung der Mesoxalsäure aus dem Alloxan durch eine ähnliche glatte Reaction erfolgt, wie sie von Baeyer bei der Barbitursäure nachgewiesen wurden:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{N_2\overset{\overset{\text{CO}}{\text{C}_2\text{O}_3}}{\underset{H_2}{\text{C}_2\text{O}_3}}} + 2H_2\text{O} = \underset{\text{Mesoxalsäure.}}{N_2\overset{\text{CO}}{\underset{H_4}{\text{C}_2\text{O}_3}}} + \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{O}_3\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

$$\underset{\text{Barbitursäure.}}{N_2\overset{\overset{\text{CO}}{\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2}}{\underset{H_2}{\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2}}} + 2H_2\text{O} = \underset{\text{Malonsäure.}}{N_2\overset{\text{CO}}{\underset{H_4}{\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2}}} + \left.\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$$

dass dieselbe also nicht bloss einer nebensächlichen Reaction zuzuschreiben sei, wie bisher in Folge misslungener Versuche, die Säure auf diesem Wege zu erhalten, vielfach angenommen wurde. Nicht mit derselben Sicherheit ist daraus eine endgültige Entscheidung über die wahre Formel der Säure zu entnehmen. Für die im Obigen gebrauchte Gerhardt'sche Formel C_3H_2O_5 spricht eigentlich nur die Darstellung des wasserfreien Ammonsalzes. Das Verhalten des Baryumsalzes, bei 160—170° sein Wasser zu verlieren, fällt deshalb hier nicht sehr ins Gewicht weil bei dieser Temperatur bereits die Zersetzung des Salzes beginnt. Sollte es mir gelingen, den Aether in reinem Zustande, vielleicht durch Destillation im Vacuum zu erhalten, so hoffe ich auf diesem Wege die Frage nach der richtigen Formel der Säure erledigen zu können. Ist dieselbe nämlich C_3H_4O_6, also die Mesoxalsäure die wirkliche Dioxymalonsäure $\text{C}_3H_2(H\text{O})_2\text{O}_4$ und der Aether $\text{C}_3(\text{C}_2H_5)_2(H\text{O})_2\text{O}_4$, so müssen die beiden noch unvertretenen Wasserstoffatome, da sie alkoholischer Natur sind, durch ein Säureradical z. B. die Gruppe C_2H_3O, Acetyl, zu vertreten sein. Man muss dann durch Einwirkung von Bromacetyl auf diesen Aether, den Diacetylmesoxaläther erhalten können.

In diesem Falle würden die drei Säuren

$C_3H_4O_4$	$C_4H_4O_5$	$C_3H_4O_6$
Malonsäure.	Tartronsäure.	Mesoxalsäure.

als die wirklich niedern Homologen der Bernsteinsäure-Weinsäuregruppe anzusehen sein; die bis jetzt bekannten Beziehungen derselben untereinander, vornehmlich also die Entstehung der Mesoxalsäure aus der Amidomalonsäure und die Reduction der Mesoxalsäure zu Tartronsäure sprechen zu Gunsten einer solchen Annahme.

Die Darstellung der Tartronsäure aus der Mesoxalsäure schliesst die Reihe der Versuche, die Säuren, deren Harnstoffverbindungen die Harnsäuregruppe bilden, aus der Harnsäure wirklich darzustellen. Dass die Reduction der Mesoxalsäure nur bis zur Tartronsäure und nicht bis zur Malonsäure geht, erklärt nun auch, warum es Baeyer nicht gelang, das Alloxan durch directe Reduction in Barbitursäure überzuführen.

Die vorliegende Untersuchung ist im organischen Laboratorium des Gewerbe-Instituts zu Berlin ausgeführt, und sage ich hiermit dem Vorsteher desselben, meinen hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Baeyer, für die mir dabei zu Theil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank.

XL.

Beiträge zur Kenntniss der Kohlentheerfarbstoffe.

Von

A. W. Hofmann.

I.*)

Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich**) einige Versuche über die Zusammensetzung des schönen blauen Farb-

*) *Monatsber. d. K. Pr. Akad. d. W. Juni und August 1864.*

**) *Hofmann*, Compt. rend. LVI, 945; LVII, 25.

stoffes veröffentlicht, welcher nach einem von den Herren Girard und de Laire aufgefundenen Verfahren durch die Einwirkung des Anilins auf Rosanilin und seine Salze erhalten wird.

Aus diesen Versuchen war eine sehr einfache Beziehung zwischen dem rothen Farbstoffe und dem daraus abgeleiteten Blau hervorgetreten, insofern sich letzteres als triphenilirtes Rosanilin zu erkennen gegeben hatte.

$$C_{20}H_{19}N_3,H_2O + 3\left[\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\rangle N\Big] = 3H_3N + C_{20}\begin{matrix}H_{16}\\(C_6H_5)_3\end{matrix}N_3,H_2O$$

Derselbe Gegenstand ist seitdem von Schiff*) bearbeitet worden. In einer kurz nach meiner ersten Mittheilung veröffentlichten Note theilt derselbe das Ergebniss seiner Versuche über die Zusammensetzung des Anilinblaus mit, welches von dem meinigen wesentlich abweicht. Nach Schiff ist das Anilinblau, nicht wie ich angegeben ein Triamin von derselben Constitution wie das Rosanilin selbst, sondern ein Tetramin, welches sich als eine Verbindung von Rosanilin mit Triphenylamin betrachten lässt.

$$C_{38}H_{32}N_4,H_2O = C_{20}H_{19}N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle N,H_2O.$$

Diese Formel ist minder einfach, als die von mir aufgestellte, sie ertheilt dem Blau eine Constitution, welche kaum von einer Analogie getragen wird, endlich bedingt sie eine verwickeltere Bildungsgleichung.

Obwohl nun Schiff die von ihm aufgestellte Formel als das Resultat einer unvollendeten Untersuchung bietet, so legten mir seine Angaben nichts destoweniger die Pflicht auf, die aus meiner Arbeit hervorgegangene Ansicht über das Anilinblau durch weitere Versuche zu bethätigen.

Im folgenden sind die Analysen, aus welchen die Formel des Anilinblaus abgeleitet wurde mit *a* bezeichnet; die mit *b* bezeichneten sind neue Analysen, welche mit Producten einer spätern Fabrikation ausgeführt wurden. Die Versuchszahlen sind jedesmal mit den theoretischen

*) *Schiff, Compt. rend. LVI, 1234.*

Werthen der Formel Schiff's und der meinigen zus mengestellt.

Freie Base.

$C_{38}H_{36}N_4O$ (Schiff.)			$C_{38}H_{38}N_2O$ (Hofmann.)			Versuch (Hofmann.) a.		b.
C_{38}	456	80,85	C_{38}	456	83,36	83,81	83,89	83,13 —
H_{36}	36	6,38	H_{38}	33	6,03	6,20	6,18	6,04 —
N_4	56	9,93	N_2	42	7,69	—	—	— 8,1
O	10	2,84	O	16	2,92	—	—	— —
	564	100,00		547	100,00			

Chlorid.

$C_{38}H_{35}N_4Cl$			$C_{38}H_{38}N_2Cl$			a.				b.	
C_{38}	456	78,28	C_{38}	456	80,64	80,58	80,57	—	—	80,67	—
H_{35}	35	6,01	H_{38}	32	5,66	5,70	5,71	—	—	5,67	—
N_4	56	9,61	N_2	42	7,43	—	—	—	—	—	7,76
Cl	35,5	6,10	Cl	35,5	6,27	—	—	6,10	6,73	—	—
	582,5	100,00		565,5	100,00						

Bromid.

$C_{38}H_{35}N_4Br$			$C_{38}H_{38}N_2Br$			a.		
C_{38}	456	72,73	C_{38}	456	74,75	74,60	—	—
H_{35}	35	5,58	H_{38}	32	5,25	5,37	—	—
N_4	56	8,93	N_2	42	6,88	—	75,9	—
Br	80	12,76	Br	80	13,12	—	—	12,59
	627	100,00		610	100,00			

Nitrat.

$C_{38}H_{35}N_5O_3$			$C_{38}H_{38}N_4O_3$			a.	
C_{38}	456	74,88	C_{38}	456	77,03	77,55	77,17
H_{35}	35	5,75	H_{38}	32	5,40	5,36	5,41
N_5	70	11,49	N_4	56	9,46	—	—
O_3	48	7,88	O_3	48	8,11	—	—
	609	100,00		592	100,00		

Triphenyl-Leukanilin.

$C_{38}H_{33}N_3$			a.
C_{38}	456	85,88	85,75
H_{33}	33	6,21	6,15
N_3	42	7,91	—
	531	100,00	

Die vorstehenden Analysen scheinen mir die Zusammensetzung des Anilinblaus in hinreichender Weise zu begründen und ich nehme keinen Anstand, die von mir für diesen Körper aufgestellte Formel aufrecht zu erhalten.

Die Wiederaufnahme des Studiums des Anilinblaus hat mich zu einigen Beobachtungen geführt, in denen eine weitere Bestätigung meiner Ansicht gegeben ist.

Unterwirft man Rosanilin der trockenen Destillation, so erfolgt eine unregelmässige Zersetzung; unter reichlicher Ammoniakentwickelung geht eine beträchtliche Menge flüssiger Basen über (zwischen 40 und 50 p.C.), während eine aufgeblasene Kohle in der Retorte zurückbleibt. Der Hauptbestandtheil des flüssigen Destillats ist *Anilin*.

Aethylrosanilin, das käufliche Anilinviolet, wie es von Simpson, Maule und Nicholson bereits im Grossen fabricirt wird, zeigt bei der Destillation ganz ähnliche Erscheinungen. Aus dem flüssigen Destillat lässt sich durch fractionirte Destillation eine erhebliche Menge *Aethylanilin* abscheiden, dessen Gegenwart durch die Untersuchung des Platinsalzes festgestellt wurde.

Ueber die Beziehung des mittelst Jodäthyl dargestellten Anilinviolets zu dem Anilinroth konnte kein Zweifel obwalten. Wenn nun, wie die Analyse andeutet, das Anilinblau zu dem Anilinroth in einem ähnlichen Verhältniss steht, so durfte man erwarten, dass sich unter den Destillationsproducten des Anilinblaus d. h. des phenylirten Rosanilins, das *phenylirte Anilin*, das *Diphenylamin* würde auffinden lassen. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf das Unzweideutigste bestätigt.

Mein Freund, Charles Girard zu Lyon, hat die grosse Gefälligkeit gehabt, eine beträchtliche Menge Anilinblaus für diesen Versuch zu opfern. Das mir übersendete Destillationsproduct war braun und dickflüssig. Bei der Recification ging eine schwach gefärbte Flüssigkeit über und das bei 300° stationär werdende Thermometer bekundete die Destillation einer bestimmten Verbindung.

Als die zwischen 280 und 300° übergehende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, erstarrte sie alsbald *zu einem zumal* in concentrirter Chlorwasserstoffsäure

schwerlöslichen Chlorid, welches durch Waschen mit Alkohol und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt wurde. Mit Ammoniak zersetzt lieferte es farblose Oeltropfen, welche sich nach einigen Augenblicken in eine harte, weisse Krystallmasse verwandelten.

Die so erhaltenen Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Blumengeruch, und aromatischen, hintennach brennenden Geschmack. Sie schmelzen bei 45° C. zu einem gelben Oele, welches constant bei 300° C. siedet. In Wasser sind sie fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Weder die wässrige, noch die alkoholische Lösung zeigt irgend welche alkalische Reaction. Mit concentrirter Säure übergossen verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in die entsprechenden Salze, welche aber ausserordentlich geringe Beständigkeit besitzen. Schon beim einfachen Uebergiessen mit Wasser scheidet sich die Base in Gestalt von Oeltropfen ab, welche alsbald zu Krystallen erstarren. Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze z. B. lässt sich jede Spur Säure durch längeres Waschen mit Wasser entfernen.

Die Analyse der Base hat zu der Formel

$$C_{12}H_{11}N$$

geführt. Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Salzes, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, an der Luft bald blau werdenden Nadeln erhalten lässt, ist:

$$C_{12}H_{11}N, HCl.$$

Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich diese Base als Diphenylamin

$$C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

anspreche.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass der streng experimentale Beweis für diese Betrachtung noch fehlt, indem ich bei der Aethylirung auf Schwierigkeiten gestossen bin, welche sich bis jetzt nicht haben beseitigen lassen. Ich bedauere diese Lücke um so mehr, als frühere Erfahrung bei dem mit dem Diphenylamin isomeren Xenylamin

$$C_{12}H_{11}N = \begin{matrix} C_{12}H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}N = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}N$$

welches ich längere Zeit für Diphenylamin gehalten, die Nothwendigkeit systematisch durchgeführter Aethylirung für die Erkenntniss der wahren Natur derartiger Körper aufs Neue bestätigt hatte.

Das Diphenylamin zeigt eine eigenthümliche Reaction, welche diesen Körper von allen ähnlichen bis jetzt bekannten leicht unterscheiden lässt und gleichzeitig einen Nachweis seiner Beziehung zu dem Farbe erzeugenden Anilin liefert.

Mit concentrirter Salpetersäure übergossen, färbt sich das Diphenylamin so wie seine Salze alsbald prachtvoll blau. Die Farbe zeigt sich am schönsten, wenn man die Base mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiesst und alsdann tropfenweis Salpetersäure zusetzt. Sogleich färbt sich die ganze Flüssigkeit tief indigoblau. Mittelst dieser Reaction lässt sich die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Diphenylamin nachweisen. Es gelang mir auf diese Weise, die Base unter den Destillationsproducten des Rosanilins, des Leukanilins und selbst des Melanilins nachzuweisen, oder seine Gegenwart unter den Destillationsproducten dieser Körper wenigstens wahrscheinlich zu machen, denn es könnten sich ja immer noch andere Körper finden, welche ähnliches Verhalten zeigen.

Die Bildung aus dem Melanilin ist besonders interessant, insofern sie eine allgemeine Methode für die Darstellung der secundären aromatischen Monamine andeutet.

Der Körper, welchem diese blaue Farbe angehört, bildet sich auch bei der Einwirkung anderer oxydirender Agentien. Versetzt man die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man stets eine blaue Lösung, aus der sich nur bei starker Concentration der Lösungen das Platinsalz unerquicklich stark gefärbt absetzt.

Mischt man Diphenylamin mit Toluidin und behandelt die Mischung *nach einem* der Verfahren (mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure), welche, wenn man Phenylamin

angewendet hätte, Anilinroth geliefert haben würde, so erhält man eine Schmelze, welche sich in Alkohol mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Der so entstandene Körper wahrscheinlich

$$C_{26}H_{23}N_3, H_2O = C_{20}\begin{pmatrix}H_{18}\\C_6H_5\end{pmatrix}N_3, H_2O,$$

besitzt die Eigenschaft eines wahren Farbstoffes.

Eine alkoholische Lösung von Diphenylamin liefert auf Zusatz von Brom eine gelbe krystallinische Fällung, welche, in kaltem Alkohol schwerlöslich, aus siedendem in schönen seidigen Kryställchen anschiesst. Die Analyse zeigt, dass sie

$$C_{12}H_7Br_4N$$

enthalten, eine Formel, welche die Gruppirung

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

wahrscheinlich macht.

Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen ein dickes Oel, welches beim Erwärmen krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und Alkali gewaschen und aus siedendem Alkohol — in dem sie schwer löslich — umkrystallisirt, wird die neue Verbindung in schönen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse bestätigte die theoretische Voraussetzung:

$$C_{19}H_{15}NO = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N.$$

Dieser Körper ist der Ausgangspunkt einiger Versuche geworden, welche hier kurz erwähnt werden sollen, auf welche ich indessen später zurückzukommen gedenke. Mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen verwandelt er sich in der Kälte in eine gut krystallisirende lichtgelbe Verbindung

$$C_{19}H_{14}N_2O_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4(NO_2)\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$$

welche sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischem Na-

tron löst und dabei in Benzoësäure und prachtvolle gelbrothe Nadeln eines neutralen Körpers

$$C_{12}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

zerfällt.

Wendet man statt der gewöhnlichen Ueberschuss der stärksten rauchenden Salpetersäure an, so fällt auf Zusatz von Wasser eine etwas tiefer gelb gefärbte krystallinische Substanz, wahrscheinlich

$$C_{19}H_{13}N_3O_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$$

In alkoholischem Kali löst sich dieser Körper mit der prachtvollsten carmoisinrothen Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelbes krystallinisches Pulver, während benzoësaures (?) Kali in Lösung bleibt.

Das gelbe Pulver schiesst aus Alkohol in rothgelben Nadeln mit metallisch blauem Reflex an, deren Zusammensetzung

$$C_{12}H_9N_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_5H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

durch die Analyse festgestellt ist.

II.

Die Auffindung des Diphenylamins unter den Zersetzungsproducten bes Anilin-Blaus (Triphenyl-Rosanilin), musste mich veranlassen, das Verhalten analog gebildeter Körper in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Meine Aufmerksamkeit hat sich zunächst dem Farbstoffe zugewendet, welchen man als Toluidin-Blau bezeichnen kann.

Erhitzt man ein Rosanilinsalz, das Acetat z. B. mit dem doppelten Gewichte Toluidin, so wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem entspre-

chenden Versuche mit Anilin beobachtet. Unter starker und dauernder Ammoniakentwickelung durchläuft das Rosanilin nach und nach sämmtliche Nuancen von Violett, bis es endlich nach fünf bis sechs Stunden in eine braune metallglänzende Masse verwandelt ist, welche sich in Alkohol mit tiefindigoblauer Farbe auflöst. Diese Masse ist das essigsaure Tritolyl-Rosanilin. Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und Wasser-Zusatz erhält man die Base, aus der sich die verschiedenen Salze darstellen lassen. Ich habe nur eines, das chlorwasserstoffsaure, analysirt. Mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt erhält man dasselbe in Gestalt kleiner blauer, in Wasser unlöslicher Krystalle, welche bei 100° getrocknet nach der Formel:

$$C_{41}H_{38}N_3Cl = C_{20}\overset{H_{16}}{(C_7H_7)_3}N_3, HCl$$

zusammengesetzt sind.

Die Bildung des Toluidin-Blaus ist mithin der des Anilin-Blaus vollkommen analog:

$$C_{20}H_{19}N_3, \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left[\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N\right]$$

$$= 3H_3N + C_{20}\overset{H_{16}}{(C_7H_7)_3}\ N_3, \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Ich habe mich nicht damit aufgehalten, die Eigenschaften dieser neuen Reihe von Farbstoffen im Einzelnen zu verfolgen. Sie sind im Allgemeinen löslicher, als die entsprechenden Phenylverbindungen und deshalb minder leicht im Zustande der Reinheit zu gewinnen.

Unterwirft man eines dieser Salze, z. B. das Acetat, der trocknen Destillation, so entweicht zuerst Wasser und Essigsäure, alsdann erscheinen unter Ammoniakentwickelung ölige Producte, welche im Verhältniss als die Temperatur steigt, mehr und mehr dickflüssig werden und endlich krystallinisch erstarren. Vorausgesetzt, dass man nicht in allzugrossem Maassstabe gearbeitet hat, bleibt eine geringe Menge leichter poröser Kohle in der Retorte zurück. Das ölige Destillat enthält verschiedene Basen. Die von niedrigerem Siedepunkte sind fast ausschliesslich Anilin und

oluidin. Der Hauptantheil des bei hoher Temperatur siedenden Products ist eine ausserordentlich schön krystallisirende Base, welche sich mit grosser Leichtigkeit reinigen lässt. Durch Aufgiessen von kaltem Spiritus auf die Masse erfilzter Krystalle entfernt man schnell eine braune Mutterlauge, welche noch andere Verbindungen enthält; man hat alsdann nur noch aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, um die Base im Zustande vollkommenster Reinheit zu gewinnen.

Der neue Körper zeigt in seinem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Diphenylamin. Wie letzteres vereinigt er sich mit den Säuren zu lose zusammengehaltenen Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser, durch Erwärmen, ja schon im luftleeren Raum in ihre Bestandtheile zerfallen. Mit Salpetersäure übergossen nehmen die Krystalle sofort eine blaue Farbe an, die vielleicht mehr ins Grüne spielt, allein der analogen Farbenreaction des Diphenylamins in so hohem Grade gleicht, dass man nach diesem Kennzeichen allein beide Substanzen mit einander verwechseln würde. Die beiden Basen unterscheiden sich aber wesentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen, in Schmelz- und Siedepunkt, besonders aber in ihrer Zusammensetzung. Die neue Base ist in Alkohol viel schwerer löslich als das Diphenylamin; sie schmilzt erst bei 87°, während der Schmelzpunkt des Diphenylamins bei 45° liegt, ihr Siedepunkt endlich ist 334°,5 (corr.), bei welcher Temperatur sie ohne Zersetzung übergeht, während das Diphenylamin bei 310° (corr.) siedet.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel

$$C_{13}H_{13}N.$$

Ein chlorwasserstoffsaures Salz, welches man durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base in Blättchen erhält, zeigte über Kalk getrocknet die Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{13}N, HCl.$$

Bildungsweise *und sein Verhalten* charakterisiren den neuen

Körper als das gemischte secundäre Monamin der Phenyl- und Tolyl-Reihe, als Phenyltolylamin *):

$$C_{13}H_{13}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das gleichzeitige Auftreten des Phenyl- und Tolyl-Radicals in dem Molekül der neuen Base, lieh dem Verhalten desselben unter dem Einflusse wasserstoffentziehender Agentien besonderes Interesse und in der That, nachdem ich die Natur derselben erkannt hatte, war einer meiner ersten Versuche, sie mit Quecksilberchlorid zusammenzuschmelzen. Beide Körper vereinigen sich zu einer dunkeln Masse, welche sich in Alkohol mit prachtvoller violetblauer Farbe auflöst. Der so gebildete Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten der durch Substitution aus dem Rosanilin abgeleiteten Farbstoffe. Es dürfte bei den besonderen Eigenschaften dieser Klasse von Substanzen schwer sein, die neue Verbindung in hinreichender Menge für eingehende Untersuchung darzustellen, allein der Bildungsweise nach zu schliessen, darf man erwarten, dass sie sich als Tolyldiphenylrosanilin

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (C_6H_5)_2 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} N_3, H_2O$$

heraustellen wird.

Noch mögen folgende Versuche, welche ich mit dem Phenyltolylamin angestellt habe, kurze Erwähnung finden.

Benzoylchlorid wirkt beim Erwärmen heftig ein. Die lange flüssig bleibende Verbindung wird bei geeigneter Be-

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass die Kohlenstoffprocente des Diphenylamins, des Phenyltolylamins und des Ditolylamins nahezu zusammenfallen:

	Diphenylamin.	Phenyltolylamin	Ditolylamin.
Kohlenstoff	85,21	85,24	85,18
Wasserstoff	6,51	7,10	7,61

Allein die Wasserstoffprocente charakterisiren die drei Körper. Bei der Analyse des Phenyltolylamins wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.
Kohlenstoff	85,10	85,11
Wasserstoff	7,30	7,33

handlung mit Wasser, Alkali und Alkohol zuletzt fest und liefert aldann, aus siedendem Alkohol anschiessend, wohlausgebildete Krystalle

$$C_{20}H_{17}NO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$$

welche löslicher sind, als der entsprechende Diphenylkörper.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich die neue Verbindung nitrirt. Mit gewöhnlicher starker Salpetersäure übergossen werden die Krystalle sofort flüssig; fährt man mit Zusatz von Salpetersäure fort, bis sich die Krystalle lösen, so fällt Wasser aus der Flüssigkeit eine gelbe krystallinische Dinitroverbindung

$$C_{20}H_{15}N_3O_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$$

welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln erhalten wird. Bei ganz ähnlicher Behandlung liefert die entsprechende Diphenylverbindung das Mononitrosubstitut. Bei der Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure, welche die Diphenylverbindung in das Dinitrosubstitut verwandelt, bildet sich aus dem benzoylirten Phenyltolylamin ein Nitroderivat, welches nach einer annähernden Bestimmung 5 Atome NO_2 enthält.

Das Dinitrophenyltolylbenzoylamid löst sich in alkoholischer Natronlauge mit schwach carminrother Farbe auf. Nach dem Aufsieden hat diese Verbindung ihr Benzoylatom verloren und die nunmehr anschiessenden, durch Auflösen in siedendem Alkohol leicht zu reinigenden Krystalle enthalten

$$C_{13}H_{11}N_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Endlich mit Reductionsmitteln behandelt geht der dinitrirte Phenyltolylbenzoylkörper in schöne weisse Krystallnadeln einer neuen Base über, auf die ich später besonders zurückzukommen denke, sobald ich mir grössere Mengen von *Phenyltolylamin* verschafft haben werde.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man zur Gewinnung dieses Körpers nicht erst das reine Toluidin-Blau darzustellen hat. Es genügt, eine Lösung des gewöhnlichen, krystallisirten und getrockneten essigsauren Rosanilins in dem doppelten Gewichte Toluidins einige Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre im Sieden zu erhalten und die blau gewordene Masse alsdann über freiem Feuer zu destilliren. Das Destillat wird mit Chlorwasserstoffsäure und alsdann mit Wasser versetzt. Auf diese Weise bleiben Anilin und Toluidin, sowie andere das Phenyltolylamin begleitende basische Körper als salzsaure Salze gelöst; die sich abscheidende Oelschicht erstarrt in der Regel, oder kann durch Rectification leicht gereinigt werden. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt.

In ganz ähnlicher Weise kann man bei der Darstellung des Diphenylamins verfahren.

Wenn ich dem Diphenyl- und dem Phenyltolyl-Amin vielleicht grössere Aufmerksamkeit gewidmet habe, als sie auf den ersten Blick zu verdienen scheinen, so geschah diess in der Hoffnung, weitere Anhaltspunkte für die Erforschung der merkmürdigen Farbstoffe zu gewinnen, von denen sich diese Basen ableiten. Die Constitution und Bildungsweise dieser Farbstoffe ist noch immer in Dunkel gehüllt. Die Theorie ist, wie es so oft zu geschehen pflegt, hinter der Praxis zurückgeblieben. Die Erwartung, welche ich in einer früheren Abhandlung aussprach, dass sich aus dem Verhalten der Farbstoffe unter dem Einflusse verschiedener Agentien die wahre Natur dieser Körper enthüllen werde, hat sich nur sehr theilweise erfüllt. Es ist bis jetzt weder gelungen die atomistische Construction der gedachten Verbindungen, noch den Mechanismus ihrer Bildung in befriedigender Weise zu ermitteln, und es würde sich daher kaum der Mühe lohnen, diese Frage vor ihrer definitiven Lösung nochmals zu berühren, wenn nicht die Veröffentlichung irriger Angaben über die Bildung des Anilinroths von Hrn. Schiff die Forschung der Chemiker von diesem Gegenstande abzulenken drohte.

Nach Hrn. Schiff bildet sich das Anilinroth aus dem Ani-

lin durch die Einwirkung des Zinnchlorids*) nach der Gleichung:

$$20C_6H_7N + 10SnCl_2 = 3(C_{20}H_{19}N_3, HCl) + 6(C_6H_7N, HCl) + H_4NCl + 10SnCl + 4C_6H_7N.$$

Durch Quecksilbernitrat**) nach der Gleichung:

$$20C_6H_7N + 10HgNO_3 = 3(C_{20}H_{19}N_3, HNO_3) + 6(C_6H_7N, HNO_3) + H_4N, NO_3 + 10Hg_2NO_3 + 4C_6H_7N.$$

Letztere Bildung mittelst des Nitrats vollendet sich bereits bei 80° und ist nach Hrn. Schiff so elegant, dass es ihm möglich war quantitative Untersuchungen anzustellen. „Bis auf einige Hundertel, sagt er, haben wir die verlangten Mengen der gedachten Stoffe erhalten."

Die Gleichungen Hrn. Schiff's empfehlen sich weder durch Einfachheit noch durch Eleganz, allein sie sind vollkommen unzulässig, insofern sie das eigentliche Wesen des Processes ganz und gar ignoriren. Ich habe bereits vor einiger Zeit nachgewiessen, dass die Rosanilinbildung an das gleichzeitige Vorhandensein des Anilins und des Toluidins geknüpft ist.

Reines Anilin liefert kein Rosanilin, ebensowenig *reines Toluidin*. Diese Thatsache habe ich seitdem durch vielfach wiederholte Versuche im Kleinen, wie im Grossen über allen Zweifel festgestellt***).

---

*) Schiff, Compt. rend. LVI, 271.

**) Schiff, Compt. rend. LVI, 545.

***) Die Rosanilinbildung wird auf diese Art ein Mittel zum sichern Nachweis für die Gegenwart des Toluidins. Der Toluidingehalt des rohen Anilins kann unter eine gewisse Grenze sinken, so dass sich dasselbe weder durch Destillation noch durch Umwandlung in oxalsaure Salze länger abscheiden lässt. Seine Gegenwart lässt sich aber alsdann immer noch mittelst Quecksilberchlorids oder Arsensäure, welche alsbald beim Erwärmen die carmoisinrothe Farbe hervorbringen, nachweisen. Aus gewissen Indigosorten durch Destillation mit Kalihydrat dargestelltes Anilin liefert bei der Behandlung mit Sublimat Spuren von Rosanilin. Ich schliesse daraus, dass das so gewonnene Anilin Toluidin enthält. Die Entstehung des Toluidins aus dem Indigo liesse sich ohne Schwierigkeit erklären. Ich erinnere an die Beobachtung von Cahours, nach welcher unter gewissen Umständen Salicylsäure aus *dem Indigo* entsteht. Das aus krystallisirtem *Isatin dargestellte Anilin* liefert keine Spur von Rosanilin.

In den von Hrn. Schiff aufgestellten Gleichungen figurirt ferner das Ammoniak als wesentliches Glied. Auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen in der rohen Rosanilinschmelze ist bekanntlich von Prof. Bolley zuerst aufmerksam gemacht worden. Allein dieses Ammoniak, welches, wie ich selber bestätigen kann, niemals fehlt, ist, meiner Ansicht nach kein nothwendiger Begleiter des Anilinroths. Ich habe mich durch specielle sorgfältige Versuche überzeugt, dass sich bei geeigneter Behandlung und zwar bei niedrig gehaltener Temperatur durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Anilin und Toluidin sehr erhebliche Mengen von Rosanilin bilden können, ohne dass sich mehr als eine Spur von Ammoniak abscheidet. Das in der Regel auftretende Ammoniak gehört einer andern Phase der Reaction, zumal der stets gleichzeitig stattfindenden Blaubildung an.

Wollte man die Beziehung des Rosanilins zu den Körpern, aus denen es entsteht, in Formeln fassen, so würde man in der Gleichung

$$C_6H_7N + 2C_7H_9N = C_{20}H_{19}N_3 + 6H$$

einen der Wahrheit nahe kommenden Ausdruck haben. Der Wasserstoff würde als Wasser, als Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff etc. entfernt werden.

Allein selbst diese Gleichung giebt über den Mechanismus dieses merkwürdigen Processes keinen Aufschluss und es darf die Lösung dieses chemischen Räthsels erst dann erwartet werden, wenn die Spaltung des Rosanilins in die es zusammensetzenden Atomgruppen gelungen sein wird. In dieser Richtung ist bis zum Augenblick nur geringer Fortschritt gemacht worden. Gleichwohl erhellt schon jetzt aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblaus, sowie der durch Substitution von Alkoholradicalen entstehenden verschiedenen Violette, dass das Rosanilinmolekül noch 3 Atome typischen Wasserstoffs enthält und dass somit das Atomencomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von 6 Atomen Wasserstoff in dem Triamin fungirt. Hiermit ist aber auch die Summe der ermittelten Thatsachen abgeschlossen. *Ueber die* Art und Weise, wie die Kohlenstoff- und Wasser*stoffatome* in dem Complex $C_{20}H_{16}$ zu einfacheren Radica-

len gruppirt sind, kann man im Augenblick höchstens speculiren. Aus den Radicalen Phenyl C_6H_5 und Tolyl C_7H_7 unter dem Einflusse Wasserstoff entziehender Agentien entstanden, könnte dieses Atomencomplex die bivalenten Radicale Phenylen C_6H_4 und Tolylen C_7H_6 enthalten,

$$(C_{20}H_{16})'' = \begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''\\(C_7H_6)''\end{matrix}$$

und wir hätten alsdann

Anilinroth.	Anilinblau.	Anilinviolett.
$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\H_3\end{matrix}\right\}N,H_2O$	$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N,H_2O$	$\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N,H_2O.$

Allein man darf nicht vergessen, dass diess eine einfache Hypothese ist und dass die Elementar-Atome in der Gruppe $C_{20}H_{16}$ auch noch in mannigfach anderer Weise geordnet sein können.

XLI.

Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure.

Von

Dr. **Adolph Baeyer.**

(A. d. Monatsber. d. K. Pr. Acad. der Wissensch. zu Berlin. August 1864.)

Alle organischen Säuren, die nur C_1H_1O enthalten, lassen sich von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffs in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende complicirtere Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die *Ameisensäuregruppe* COHO, die wir Carboxyl *nennen wollen, und in einen* Rest. Die Basicität der Säure

hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, die zuerst von Kekulé, wenn auch in etwas anderer Form, ausgesprochen ist.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergrössert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenden Substanz, d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehrere Säuremoleküle zu einem neuen Molekül. In die erste Klasse gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf direktem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimmtsäure aus Benzoësäure und Chloracetaten, in die dritte die von Löwig beobachtete Reduction des Oxaläthers. Diese letztere Reaction, wobei sich aus der Oxalsäure Desoxalsäure bildet, ist von besonderem Interesse, weil sie direct von einer einfachen zu einer sehr complicirten Säure führt. Indessen ist der von Löwig beobachtete Fall so verwickelt, dass er nicht wohl zu einer Verallgemeinerung geeignet ist, und ich habe mich daher bemüht eine ähnliche Reaction unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen.

Man kennt übrigens schon lange einen Vorgang, der in dieselbe Gruppe von Erscheinungen gehört, nämlich die freiwillige Verdreifachung der Brenztraubensäure. Diese Säure enthält als Rest einen Aldehyd, welcher sich von selbst wie der gewöhnliche Aldehyd verdreifacht und das dazugehörige Carboxyl mit in die neue Verbindung hinübernimmt, so dass eine dreibasische Säure gebildet wird. Benutzt man diesen Fingerzeig, so ist zur Bildung einer complicirten Säure aus einer einfachen nur nöthig, dass man den Rest der letzteren in einen labilen Zustand versetzt, der ihn geeignet macht ähnlich wie der Aldehyd zu dritt sich aneinander zu lagern.

Die Essigsäure, von welcher ich ausgegangen bin, ist eine Verbindung von Methyl mit Carboxyl. Handelt es sich nun darum diese Säure zu einer ähnlichen Condensation wie die der Brenztraubensäure zu veranlassen, so muss das Methyl in einen labilen Zustand versetzt werden. Und da bietet sich als einfachstes Mittel die Methode dar, welche

man zur Darstellung der Alkoholradicale benutzt, nämlich Einführung von Brom und nachherige Wegnahme desselben durch Natrium. Ich liess daher dieses Metall auf den Aether der Bromessigsäure einwirken und erhielt in der That einen Aether, der sich von einer verdreifachten Essigsäure ableitet, indem 3 At. Brom und 1 At. Wasserstoff austreten:

$$3\left[\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O] = \begin{matrix}C_6H_5O_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\Big\}O_3 + 3Br + H.$$

Bromessigäther. Aceconitäther.

Lässt man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so erhält man eine schmierige braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt. Im Vacuum destillirt giebt dieselbe einen Aether, der unter gewöhnlichem Druck nicht destillirt werden kann, im leeren Raum dagegen etwas über 200° ohne Zersetzung übergeht. Dieser Aether besitzt sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch fast dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Aetherarten zweier neuer Säuren der Aceconitsäure und der Citracetsäure. Man kann dieselben nicht trennen, sondern muss zu diesem Zwecke die Barytsalze darstellen. Der rohe Aether löst sich leicht in Barytwasser und giebt beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz, den aceconitsauren Baryt, und ein leichtlösliches, den citracetsauren Baryt. Die *Aceconitsäure* zeigt in ihren Salzen die Zusammensetzung $C_6H_8O_6$ und ist eine dreibasische Säure. Mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sie einen weissen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen körnigen, und zeigt mit Kalkwasser erhitzt dieselbe Erscheinung wie die Citronensäure, indem sich die Lösung beim Erwärmen trübt und beim Erkalten wieder klärt. Die freie Aceconitsäure krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure aber leichter wie diese und ist ebenfalls in Aether leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und giebt im Röhrchen erwärmt kein krystallisirendes Sublimat wie das von Dessaignes beobachtete Reductionsproduct der Aconitsäure.

Die *Citracetsäure* scheint nicht zu krystallisiren und bietet der Untersuchung einige Schwierigkeiten dar, so dass die Formel noch nicht mit Bestimmtheit hat festgestellt werden können. Indessen kann dieselbe von der der Aceconitsäure wohl nicht viel abweichen, da die gemischten Aether fast genau die Zusammensetzung des Aceconitäthers zeigten. Sie ist eine dreibasische Säure, indessen scheint das dritte Metall nur schwach gebunden zu sein, da das dreibasische Barytsalz stark alkalisch reagirt. Die Silber- und Bleisalze sind amorphe Niederschläge, welche sich in Wasser lösen; ersteres schwärzt sich sehr schnell am Lichte.

Die Formel der Aceconitsäure kann folgendermassen geschrieben werden: $C_3H_5 . C_3O_3 \left\{ \begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$, indessen muss man dabei berücksichtigen, dass, der Entstehung nach, der Kohlenwasserstoff C_3H_5 der Grund des Zusammenhanges der drei Kohlenoxyde ist. Ferner ergiebt sich aus der Bildung dieser Säure, dass die Kohlenoxyde mit dem Reste in derselben Weise verbunden sind, wie diess in der Essigsäure der Fall ist. Da nun zum vollständigen Verständniss einer mehrbasischen Säure es nur erforderlich ist, die Natur des Restes und die Art und Weise zu kennen, wie die Carboxyle mit demselben verbunden sind, so bleibt bei der Aceconitsäure nur die Natur des Kohlenwasserstoffs C_3H_5 aufzuklären. Wenn derselbe mit dem Allyl identisch ist, so dürfte die Aceconitsäure mit der Carballylsäure übereinstimmen, welche Simpson aus dem Allyltricyanid erhalten, aber noch nicht näher beschrieben hat. Die Beziehungen der besprochenen Säuren zu der Citronensäuregruppe bleiben noch aufzuklären.

XLII.

Ueber die Oelsäure.

Von

Burg.

(Aus den Monatsber. der Königl. Preuss. Acad. der Wissensch. zu Berlin. August 1864.)

Ueber das Verhalten der Oelsäure zu Chlor und Brom existiren nur sehr oberflächliche Angaben, die mich veranlassten, die Einwirkung von Brom auf diese Säure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Tröpfelt man Brom zu reiner krystallisirter Oelsäure, so entweicht unter Erwärmung viel Bromwasserstoff, und es bildet sich eine bromhaltige Säure, welche merkwürdiger Weise die Zusammensetzung $C_{36}H_{65}Br_3O_4$ besitzt, also durch Verdoppelung des Oelsäuremoleküls unter Eintritt von 3 Br entstanden ist. Die *Bromölsäure* ist eine dicke Flüssigkeit von angenehmen Geruch, die sich in Alkohol und Aether löst und bei 170° zersetzt. Sie ist eine einbasische Säure und giebt Salze, die nicht krystallisiren und schmierig sind. Der *bromölsaure Baryt* ist eine zähe gummiartige Masse, die in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar ist.

Die Einwirkung des Broms auf die Elaidinsäure ist ganz verschieden, es findet dabei keine Bromwasserstoffentwickelung statt und es bildet sich ein einfaches Additionsproduct. Die *Bromelaïdinsäure* besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei $+27°$ schmilzt und in Alkohol und Aether löslich ist. Sie ist einbasisch, das Barytsalz gleicht dem bromölsauren Baryt, trocknet aber zuletzt zu einer zerreiblichen Masse ein. Natriumamalgam nimmt das Brom weg und giebt wieder die ursprüngliche Elaïdinsäure von 45° Schmelzpunkt.

Oxyölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, entsteht beim Kochen der Bromölsäure mit Wasser und Silberoxydhydrat, und ist eine sehr dicke Flüssigkeit von ranzigem Geruch, die nach langem

Stehen fest wird. Sie ist einbasisch, das Barytsalz ist eine zähe zerfliessliche Masse.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass nicht die Oelsäure in die Reihe der Angelicasäure gehört, welche sich, wie Jaffé gezeigt hat, direct mit Brom verbindet, sondern vielmehr die Elaïdinsäure. Diese Säure stimmt auch in ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam mit der Angelicasäure überein, indem dieses Reagens aus den Bromverbindungen das Brom wegnimmt, ohne dafür Wasserstoff eintreten zu lassen. Die Elaïdinsäure bildet sich übrigens nur aus reiner Oelsäure. Behandelt man an der Luft veränderte mit salpetriger Säure, so bekommt man nicht Blätter, sondern Warzen, welche sich auch mit Brom verschieden verhalten und ein Gemenge von Bromölsäure und Bromelaïdinsäure zu liefern scheinen. Vielleicht ist daher die warzige Elaïdinsäure eine Verbindung von Oelsäure mit der blättrigen.

Ueber die Natur der Oelsäure schwebt noch ein Dunkel, indessen spricht die leichte Zersetzbarkeit und die Fähigkeit derselben sich zu condensiren und mannigfaltige Umwandlungsproducte zu geben dafür, dass sie ein aldehydartiger Körper ist. Vielleicht steht sie zur Elaïdinsäure in derselben Beziehung wie der Aldehyd von Church zur Essigsäure.

Diese Untersuchung ist in dem von Herrn Dr. A. Baeyer geleiteten Laboratorium des K. Gewerbe-Instituts zu Berlin ausgeführt worden.

XLIII.
Ueber die Bromangelicasäure.

Von
Jaffé.

(Aus den Monatsber. der Königl. Preuss. Acad. der Wissensch. zu Berlin. August 1864.)

Die Angelicasäure addirt sich direct zu Brom und giebt eine krystallisirende Verbindung, die *Bromangelicasäure*

$C_5H_8Br_2O_2$. Zur Reinigung derselben stellt man das Kalisalz dar und fällt dasselbe durch überschüssige Kalilauge, in der es unlöslich ist. Aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes fällt dann Salzsäure die Bromangelicasäure als schnell krystallisirendes Oel, welches in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Säure schmilzt bei 76° unter Zersetzung.

Die Bromangelicasäure ist einbasisch und giebt mit den Alkalien und Erden leicht lösliche krystallisirbare Salze, mit den meisten schweren Metallen unlösliche Verbindungen. Die Salze sind unbeständiger als die Säure selbst. Das Baryt- und das Silbersalz zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Bromangelicasäure giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam sehr leicht das Brom ab und liefert wieder Angelicasäure, ein Verhalten, das ganz von dem der Fumarsäure und der Citraconsäure abweicht, und beweist, dass die Neigung der Angelicasäure sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu verbinden eine sehr geringe ist. Es scheint übrigens dieses Verhalten für die ganze Angelicagruppe charakteristisch zu sein, da Burg bei der so weit abstehenden Elaïdinsäure dasselbe beobachtet hat.

Erwärmt man bromangelicasaures Kali mit wenig Wasser, so destillirt unter Entwickelung von Kohlensäure ein Oel über, welches bei der Rectification zum grössten Theil zwischen 80 und 90° übergeht und gebromtes Butylen oder diesem isomer zu sein scheint. Die Zersetzung würde dann folgendermassen vor sich gehen:

$$C_4H_7Br_2 . \left.\begin{matrix} CO \\ K \end{matrix}\right\} O = C_4H_7Br + KBr + CO_2,$$

und ein Mittel an die Hand geben durch das Studium des C_4H_7Br die Natur der Angelicasäure aufzuklären.

Diese Untersuchung ist in dem von Herrn Dr. A. Baeyer geleiteten Laboratorium des K. Gewerbe-Instituts zu Berlin ausgeführt worden.

XLIV.

Ueber Schwefelquecksilber und einige schwefelbasische Quecksilbersalze.

Von

Prof. **C. Barfoed** in Copenhagen.

Nach allem was vorliegt, scheinen die Chemiker heut zu Tage darüber einig zu sein, dass zwei Verbindungen von Quecksilber und Schwefel, Hg_2S und HgS, sich durch Behandlung der Quecksilbersalze mit Schwefelwasserstoff darstellen lassen. Wohl hat eine einzelne Stimme vor vielen Jahren sich hören lassen, dass das Quecksilbersulfür nur eine mechanische Mischung von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid sei (Guibourt, Annales de chimie et de physique, 1816, T. I), und sie hat auch damals einigen Beifall gefunden (s. z. B. Thénard, Traité de chimie, 1824, T. I, p. 519); allein der Eindruck davon hat sich wieder verloren, und in den Schriften der letzten Jahrzehnte wird der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze immer als eine eben so selbstständige Verbindung wie der der Quecksilberoxydsalze angeführt. Er ist aber nicht so beständig und durch Erwärmung wird er in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt. Mit dieser Thatsache vor Augen wirft Gmelin auch die Frage auf, ob nicht Guibourt vielleicht erwärmtes Quecksilbersulfür untersucht habe (Handbuch der Chemie, 3. Bd., p. 484).

Auch scheint man darüber einig zu sein, dass die zwei Quecksilbersulfurete, die auf oben genannte Weise gebildet werden, sich gegen Säuren im Wesentlichen gleich verhalten. Und was namentlich ihr Verhalten gegen Salpetersäure, welches hier besonders besprochen werden wird, angeht, so kenne ich keine Angabe, nach welcher das Quecksilbersulfür dieser Säure weniger gut widerstände als das Quecksilbersulfid, oder überhaupt ein besonderes Verhalten *bei der Behandlung* damit zeigen sollte. Und doch möchte *eine solche* Beständigkeit unbegreiflich sein. Denn wenn

es einmal gegeben ist, dass diese Verbindung schon bei 100° in Quecksilber und Quecksilbersulfid zerfalle, dann darf man es wohl unbegreiflich nennen, dass sie nicht von Salpetersäure in der Wärme angegriffen, oder, mit anderen Worten, wohl durch Erwärmung mit Wasser, aber nicht mit Salpetersäure, zersetzt werden sollte. Man möchte doch annehmen, dass die Wärme ebensowohl in dem letzten wie in dem ersten Falle eine Zersetzung hervorrufen, und das freigewordene Quecksilber danach von der Säure gelöst werden müsse. Indessen geben selbst die besten Verff. in der analytischen Chemie das Entgegengesetzte an, und es war mir daher vor ein paar Jahren im ersten Augenblick etwas überraschend, die Erfahrung zu machen, dass das Quecksilbersulfür so weit entfernt ist, der Salpetersäure widerstehen zu können, dass es sogar leicht davon angegriffen wird. Das Resultat meiner damaligen Untersuchung veröffentlichte ich 1861 in dem ersten Hefte meines dänisch erschienenen Lehrbuchs der analytischen Chemie; da ich aber später Gelegenheit gehabt habe, die Arbeit weiter auszuführen, will ich nicht unterlassen, hier eine gesammte Darstellung derselben zu geben.

I. Obgleich ich nach dem was ich weiter unten anführen werde, es als ausgemacht ansehe, dass das Quecksilbersulfür sich nicht auf den bis jetzt bekannten Wegen als eine selbstständige Verbindung, Hg_2S, darstellen lasse, sondern nur eine mechanische Mischung von Quecksilber und Quecksilbersulfid sei, so werde ich doch vorläufig diesen Namen behalten, um damit in Kürze den Niederschlag zu bezeichnen, den die Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff oder farblosem Schwefelammonium geben. Man kann für seine Darstellung entweder Quecksilberchlorür anwenden, oder eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron gemischt ist, also eigentlich von essigsaurem Quecksilberoxydul oder auch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul allein, wenn sie nur so verdünnt ist, dass die frei gewordene Salpetersäure keine Wirkung auf den Schwefelwasserstoff haben kann. Am häufigsten habe ich Quecksilberchlorür, welches ich durch Fällung nach der gewöhn-

lichen Methode frisch darstellte, angewandt. Es wurde in vollständig ausgewaschenem und noch nassem Zustande in einer Flasche mit einem Ueberschuss von starkem Schwefelwasserstoffwasser (hier, wie überall im Folgenden, mit ausgekochtem Wasser bereitet) übergossen und im Dunkeln einige Zeit unter fleissigem Umschütteln damit hingestellt. Der schwarze Niederschlag wurde darauf, gegen das Licht geschützt, mit kaltem Wasser schnell ausgesüsst, bis das Waschwasser durch Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd sich frei von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zeigte.

Wird nun dieses Quecksilbersulfür im nassen Zustande mit rauchender Salpetersäure behandelt, so wechselt es bald seine Farbe, selbst ohne Anwendung äusserer Wärme; dass einige Wärme bei dem Zusatz der Säure entwickelt wird, ist eine Selbstfolge. Es wird im Laufe kurzer Zeit schwarzgrau, grau, hellgrau und zuletzt ganz weiss. Gleichzeitig entwickeln sich rothbraune Dämpfe in reichlicher Menge, so dass es deutlich ist, dass eine lebhafte Oxydation stattfinde. Ausgeschiedener Schwefel ist nicht zu bemerken. Auch von schwacher Salpetersäure wird es, wenn es damit gekocht wird, auf dieselbe Art verändert, und es kann zuletzt eben so weiss werden, wie bei Anwendung starker Säure. Indessen kann es doch, wenn die Säure nur sehr schwach ist (unter 1,2) ziemlich lange schwarz bleiben, aber die rothbraunen Dämpfe treten doch hervor und zeigen, dass eine Wirkung auch in diesem Falle stattfinde. Auch zeigt sich, dass die Lösung, wenn sie auf diesem Punkte von dem schwarzen Reste filtrirt wird, eine bedeutende Menge Quecksilber als salpetersaures Quecksilberoxydul enthält. Erst wenn dieses während des fortgesetzten Kochens der sauren Mischung in salpetersaures Quecksilberoxyd umgebildet wird, fängt der Niederschlag an seine Farbe zu verändern. Uebrigens enthält das Filtrat von der weissen Verbindung nur eine Spur von Schwefelsäure neben reichlichem salpetersauren Quecksilberoxyd.

Da die weisse Verbindung doch also am leichtesten durch starke Salpetersäure gebildet wird, habe ich bei *ihrer Darstellung* für die späteren Versuche folgende Ver*fahrungsart* benutzt: Zu der breiartigen Mischung von

„Quecksilbersulfür" und Wasser, die nach der letzten Abgiessung des Wassers von dem ausgesüssten Schwefelwasserstoffniederschlag erhalten wird, habe ich rauchende Salpetersäure in reichlicher Menge gesetzt, die Mischung schwach erwärmt, bis das Ungelöste mit einer vollkommen weissen Farbe hervortrat, dann Wasser zugefügt, filtrirt, ausgesüsst und getrocknet. Alle diese Arbeiten gehen leicht. Doch darf die Aussüssung nicht länger als nöthig fortgesetzt werden, d. h. nicht viel über den Punkt hinaus, wo das Waschwasser aufhört das blaue Lakmuspapier zu röthen, weil die weisse Verbindung sonst anfängt graue Flecken zu zeigen. Auch muss das Trocknen im Anfange bei schwacher Wärme (40—50°) geschehen, weil die Verbindung sonst grau oder gelb wird; wenn sie aber frei von sichtbarer Feuchtigkeit geworden ist, kann sie einer Wärme von 100° ausgesetzt werden, und erreicht dadurch bald ein constantes Gewicht.

Was nun erstens die Zusammensetzung der weissen Verbindung betrifft, so zeigt die qualitative Analyse Quecksilber, Schwefel und Salpetersäure an, und in Uebereinstimmung damit ist die quantitative folgendermaassen ausgeführt. Der Stoff, der nach vollständigem Trocknen bei 100° gewogen war, wurde mit reichlichem Wasser bis zur feinen Zertheilung angerührt, und darauf mit einem Ueberschusse klaren Schwefelwasserstoffwassers in einer gefüllten und verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach hinlänglicher Einwirkung wurde die Mischung auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum filtrirt (alle Filter für diese Arbeit waren vorher mit Salzsäure und Wasser gereinigt). Der schwarze Schwefelwasserstoffniederschlag wurde schnell ausgesüsst, auf dem Filtrum bis zum constanten Gewicht getrocknet und aus dem so erhaltenen Schwefelquecksilber wurde das Quecksilber geradezu berechnet, nachdem eine Bestimmung des Schwefels nach der gewöhnlichen Methode mit Königswasser u. s. w. ein für allemal gezeigt hatte, dass der Niederschlag die Zusammensetzung des Quecksilbersulfids genau besitze. Die Salpetersäure wurde in dem Filtrate von dem *Schwefelquecksilber bestimmt*, nachdem der Ueberschuss

des Schwefelwasserstoffs durch Stehen im offenen Gefässe und Zusetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder durch Zusetzung von Kupferoxyd allein*) und Filtration von dem gebildeten Schwefelkupfer, entfernt war; dann wurde die Lösung mit Barytwasser gefällt, und nachdem der Ueberschuss von diesem durch Kohlensäure, vorsichtiges Eindampfen u. s. w. wieder entfernt war, wurde die Lösung des so erhaltenen salpetersauren Baryts mit Schwefelsäure gefällt, und die Salpetersäure aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt berechnet. Für die Bestimmung des Schwefels wurde ein anderer Theil des Stoffs angewandt; er wurde mit Königswasser behandelt und gab theils freien Schwefel, theils eine schwefelsäurehaltige Lösung, die mit Chlorbaryum gefällt wurde u. s. w. — Versuche, die mit Stoff von vier verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, gaben mir folgende Resultate:

a) 2,1255 Grm. Stoff gaben 1,876 Schwefelquecksilber, worin 1,6172 Quecksilber, und 0,615 schwefelsauren Baryt, welcher 0,2851 Salpetersäure entspricht.

2,332 Grm. Stoff gaben 0,077 freien Schwefel und 0,8471 schwefelsauren Baryt, worin 0,1163 Schwefel; im Ganzen also 0,1933 Schwefel.

*) Hinsichtlich der so allgemein benutzten Methode, schwefelsaures Kupferoxyd zuzusetzen, um Schwefelwasserstoff aus einer Flüssigkeit, worin Salpetersäure auf die obengenannte Weise durch Baryt u. s. w. bestimmt werden soll, zu entfernen, will ich hier bemerken, dass man leicht eine nicht unbedeutende Menge Salpetersäure verliert, wenn die Flüssigkeit viel Schwefelwasserstoff enthält. In solchem Falle muss nämlich eine bedeutende Menge schwefelsauren Kupferoxyds zugesetzt werden, und wenn darauf die Schwefelsäure sammt dem Ueberschuss des Kupferoxyds durch das Barytwasser gefällt werden sollen, nimmt der schwefelsaure Baryt auch eine merkliche Menge salpetersauren Baryts auf. Ich empfehle darum, *entweder* den Schwefelwasserstoff sich freiwillig verlieren zu lassen, so dass nur ganz wenig schwefelsaures Kupferoxyd nöthig ist, um die letzte Spur zu entfernen, *oder* die Anwendung dieses Kupfersalzes ganz zu vermeiden und an seiner Statt Kupferoxyd in ganz kleinen Portionen, bis die Flüssigkeit sich zu färben anfängt, nach und nach zuzusetzen. Für diesen Gebrauch stelle ich das Kupferoxyd dar durch Fällung von Kupferchlorid in der Wärme *mittelst Barytwasser* und Auswaschung bis jede Spur von Chlor beseitigt ist.

b) 0,989 Grm. Stoff gaben 0,872 Schwefelquecksilber, worin 0,753 Quecksilber.

c) 1,7545 Grm. Stoff gaben 1,5505 Schwefelquecksilber, worin 1,3362 Quecksilber.

d) 2,2335 Grm. Stoff gaben 1,973 Schwefelquecksilber, worin 1,7007 Quecksilber, und 0,6485 schwefelsauren Baryt, welcher 0,3006 Salpetersäure entspricht, oder in Procenten:

	a.	b.	c.	d.
Quecksilber	76,09	76,04	76,16	76,15
Salpetersäure	13,41			13,46
Schwefel	8,29			

welches der Formel $HgO.NO_5 + 2.HgS$ entspricht. Diese erheischt nämlich:

Quecksilber	76,14
Salpetersäure	13,71
Schwefel	8,12
Sauerstoff	2,03
	100,00

Die Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie der weisse Niederschlag, der durch den ersten Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht. Berzelius hat in seinem Lehrbuche diesen Niederschlag, dessen nähere Untersuchung übrigens H. Rose*) zukommt, schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd genannt, und ich werde auch hier diesen Namen benutzen.

Was die Art anbelangt, auf welche das schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das „Quecksilbersulfür" muss entstanden sein, so ist es klar, dass die Reaction ganz einfach dadurch ausgedrückt werden kann, dass $2.Hg_2S$ einerseits $HgO.NO_5$ und andererseits $HgO.NO_5 + 2.HgS$ gebildet haben. Der Unlöslichkeit der letzten Verbindung in Salpetersäure zufolge, muss das Quecksilber einer gewissen Menge „Quecksilbersulfürs" auch angenommen werden sich auf die

*) Pogg. Ann. der Chem. u. Phys. XIII, p. 68. Nach den jetzt geltenden Aequivalentenzahlen berechnet giebt Rose's Analyse 75,52 p.C. *Quecksilber, 12,76 p.C.* Salpetersäure und 7,73 p.C. Schwefel, *anstatt der damals berechneten* 76,35, 12,80 und 7,78 p.C.

Art zu theilen, dass die drei Viertel in dem Unlöslichen verbleiben, während nur das eine Viertel in die Lösung übergehe. Dieses scheint so einleuchtend zu sein, dass es mir beinahe überflüssig schien, es durch den Versuch zu beweisen; allein da eine derartige Bestimmung dem Anscheine nach auch nicht viel Zeit in Anspruch nehmen konnte, entschloss ich mich, einen Versuch darüber anzustellen. Das Resultat davon entsprach indessen bei weitem nicht der theoretischen Betrachtung, und ich wurde dadurch zu einer Untersuchung über die Zusammensetzung des „Quecksilbersulfürs" geführt.

Bei der genannten Bestimmung fand ich nämlich, dass das Quecksilber einer willkührlichen Menge „Quecksilbersulfürs" sich nach einem solchen Verhältnisse theilte, dass das daraus gebildete schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd vier Mal so viel Quecksilber wie die Lösung enthielt, da es doch nur drei Mal so viel hätte enthalten sollen. Diesen Ausfall konnte ich mir nur dadurch erklären, dass das angewandte „Quecksilbersulfür" — welches einen Theil einer grösseren Portion ausmachte, die mehrere Wochen, sonst aber im Dunkeln und in einer verschlossenen Flasche, unter Wasser gestanden hatte — weniger Quecksilber als der Formel Hg_2S entsprechend, enthalten habe, und eine Erklärung konnte ich wieder nur darin finden, dass das „Quecksilbersulfür" während der Aufbewahrung eine ähnliche Zersetzung wie in der Wärme erlitten habe, und dass das in Freiheit gesetzte Quecksilber sich in dem für die Analyse nicht angewandten Theile angehäuft habe. — Ich musste also die Arbeit wiederholen, und um sicher zu sein, dass das jetzt angewandte „Quecksilbersulfür" die vollkommen unveränderte Verbindung sei, stellte ich es unmittelbar voraus dar und süsste es schnell durch Decantation aus, ohne abzuwarten, dass die Flüssigkeit sich jedesmal klärte. Ein Theil des Niederschlags wurde also weggeschlämmt, was aber nach der letzten Abgiessung der Flüssigkeit zurückblieb, wurde gleich mit Salpetersäure behandelt u. s. w. Allein auch diessmal entsprach der Ausfall *der Analyse* gar nicht meiner Erwartung. Das gelöste *Quecksilber* machte nicht ein Drittel des ungelösten aus.

Worin dieses begründet sein konnte, war mir ein Räthsel, denn das hier angewandte „Quecksilbersulfür" musste doch rein und unverändert sein, da es aus reinem Quecksilberchlorür und Schwefelwasserstoff, mit Ausschliessung von Licht und Wärme, und in sehr kurzer Zeit dargestellt war. Oder sollte das sogenannte „Quecksilbersulfür" vielleicht keine Verbindung, sondern nur eine mechanische Mischung sein? Denn in solchem Falle wäre es begreiflich, dass die Gleichartigkeit des Niederschlags durch eine schnelle Aussüssung unter Decantation oder Schlämmung gestört werden könnte.

II. Die vorhergehenden Versuche führten also zu der Frage: ist das Quecksilbersulfür wirklich eine selbstständige Verbindung? oder, näher begrenzt, ist der Niederschlag welchen die Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff oder farblosem Schwefelammonium und dergl. hervorbringen, wirklich, wie man jetzt annimmt, eine Verbindung, oder ist er, wie Guibourt annahm, nur eine Mischung von Quecksilber und Quecksilbersulfid? Nach meinem Dafürhalten lässt sich nichts anderes sagen als: wenn man sich nicht durch die vorgefasste Meinung leiten lässt, dass eine solche Verbindung bestehen müsse, weil das entsprechende Chlorür u. s. w. besteht, sondern sich nur an die Erfahrung halten will, so kann der Niederschlag nur als ein mechanisches Gemenge angesehen werden.

Es zeigt sich nämlich, dass „Quecksilbersulfür", welches aus Quecksilberchlorür und Schwefelwasserstoff dargestellt, über Chlorcalcium unter der Luftpumpe getrocknet und während der ganzen Arbeit gegen Wärme und Licht geschützt gewesen ist, metallisches Quecksilber als unzählige kleine Kugeln enthält. Man sieht sie gleich, wenn ein Stück der schwarzen Masse unter dem Mikroskope im reflectirten Lichte betrachtet wird, und man sieht sie auch deutlich unter der Lupe, wenn ein Stück der Masse glatt durchgeschnitten wird. Darüber kann gar kein Zweifel herrschen. Allein, wird man einwenden, darum kann doch der frische dargestellte Niederschlag eine andere Beschaffenheit gehabt haben, und erst während des Trocknens eine Zersetzung *erlitten haben. Ich* habe desshalb den Niederschlag

unmittelbar nach seiner Bildung untersucht, indem ich ihn nur zwischen Papier behutsam abpresste, so dass die ganze Zeit zwischen seiner Bildung und Untersuchung nur fünf Minuten ausmachte. Wird dieser Niederschlag auf Papier mit einem Hornmesser oder dergleichen ausgestrichen, so giebt er eine Menge Quecksilberkugeln, die dem blossen Auge theilweise sichtbar sind. Dasselbe findet mit dem Niederschlage statt, den Quecksilberchlorür mit farblosem Schwefelammonium giebt, und auf dieselbe Art verhalten sich auch die Niederschläge, die aus essigsaurem Quecksilberoxydul oder salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten werden. So viel ich auch die Darstellung geändert habe, um möglicherweise einen Niederschlag, der nicht Quecksilberkugeln zeigte und also vielleicht als eine Verbindung angesehen werden konnte, hervorzubringen, so ist der Ausfall doch immer derselbe gewesen. Dass der Druck bei dem Ausstreichen eine wirkliche Zersetzung zur Folge haben sollte, wird man doch nicht behaupten wollen; um jedoch auch einer derartigen Einwendung zu begegnen, habe ich folgenden Versuch, wo jeder Druck vermieden war, angestellt. Auf eine Goldmünze (ein 10 Francs-Stück) habe ich den frisch dargestellten und ganz nassen Niederschlag geradezu gelegt und in vollkommener Finsterniss liegen lassen. Nach Verlauf einiger Stunden fingen graue Flecken sich auf dem Golde zu zeigen an, und bei einer Wiederholung des Versuchs war nach 24 Stunden eine Amalgamation des Goldes, so weit die Mischung gereicht hatte, eingetreten. Eine schwache Erhitzung gab der Münze ihren Glanz wieder. — Alle hier erwähnten Versuche wurden bei einer 15° C. nicht übersteigenden Luftwärme angestellt.

Diesen Thatsachen gegenüber muss ich es als ausgemacht ansehen, dass der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze keine Verbindung, Hg_2S, sondern eine Mischung von Hg und HgS sei. Und wie es jetzt hieraus leicht einzusehen ist, dass die quantitative Zusammensetzung des Niederschlags durch Stehen unter Wasser oder durch Schlämmung verändert werden kann, so

wird auch das übrige Verhalten des Niederschlags in vollkommener Uebereinstimmung damit stehen.

III. Da das schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd also dem Vorhergehenden zufolge durch die Einwirkung der Salpetersäure auf eine Mischung von Quecksilber und Quecksilbersulfid, oder, wie ich auch oben angedeutet habe, durch eine Wechselwirkung zwischen der *sauren* Lösung des gebildeten salpetersauren Quecksilberoxyd und dem Quecksilbersulfid, entsteht, lag es nahe zu untersuchen, wie *neutrale* Lösungen der salpetersauren Quecksilbersalze auf Schwefelquecksilber wirken möchten, und namentlich wie salpetersaures Quecksilberoxyd sich gegen Quecksilbersulfid, ferner salpetersaures Quecksilberoxydul gegen Quecksilbersulfid, und endlich salpetersaures Quecksilberoxyd gegen den Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze verhalten möchte. Nach allem, was vorlag, war guter Grund zu der Annahme vorhanden, dass die weisse Verbindung in allen drei Fällen entstehen würde: im ersten nämlich geradezu, in Analogie mit der von H. Rose nachgewiesenen Bildung von schwefelbasischem Quecksilberchlorid; im zweiten unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber; im dritten unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. So geschieht es in der That auch. Wird nämlich das schwarze Quecksilbersulfid (aus dem Chlorid und Schwefelwasserstoff dargestellt) mit einer starken Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (durch Sättigung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 mit Quecksilberoxyd dargestellt) übergossen, so nimmt es augenblicklich eine weisse Farbe an, und wird es mit einer schwachen Lösung desselben Salzes erwärmt, so dauert es auch nicht lange, ehe es ganz weiss wird; ja selbst Zinnober wird angegriffen und nimmt nach 24stündiger Digestion bei 70° eine vollkommen weisse Farbe an*). Ferner wird das

*) Die Angabe Palm's (Chem Centralbl 1863, p. 122), dass durch 4—6stündige Digestion sich eine bestimmte Verbindung von einer fahlen rothen Farbe bilden sollte, ist darum kaum richtig. Die nach dieser Zeit noch *rothe Farbe* ist gewiss nur einer Beimischung *unveränderten Zinnobers* zuzuschreiben.

schwarze Quecksilbersulfid mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt, so nimmt es bald eine hellgraue Farbe an, und giebt danach durch Ausstreichen auf Papier Quecksilberkugeln in reichlicher Menge; $2.HgS$ und Hg_2O,NO_5 haben $2.HgS + HgO,NO_5$ und Hg gebildet. Endlich nimmt der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze augenblicklich eine weisse Farbe an, wenn er mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen wird, und in der Lösung, die von dem weissen Niederschlage abfiltrirt wird, ist salpetersaures Quecksilberoxydul enthalten; denn wenn Quecksilber so fein vertheilt ist wie in diesem Schwefelwasserstoffniederschlage, so wird es in einem Nu von salpetersaurem Quecksilberoxyd aufgelöst, wovon man sich leicht überzeugt durch einen Versuch mit dem feinen grauen Niederschlage, welchen salpetersaures Quecksilberoxydul mit schwefliger Säure giebt, oder mit Quecksilber, welches mit einem übrigens unwirksamen Stoff wie Kieselsäure fein ausgerieben ist. — Aus dem hier Angeführten ist es auch jetzt leicht zu verstehen, dass wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die ganze Mischung darauf eingekocht wird, der Niederschlag auch in diesem Falle zuletzt eine helle Farbe annimmt.

Was das Verhalten des schwefelbasischen salpetersauren Quecksilberoxyds gegen andere Stoffe anbelangt, so werde ich besonders das, welches es gegen Säuren zeigt, hervorheben. Dass es so ziemlich unlöslich und unveränderlich durch Behandlung mit Salpetersäure sein muss, folgt aus der Art und Weise, auf welche es dargestellt werden kann, und ich will darüber nur hinzufügen, dass selbst die stärkste Säure nach längerer Einwirkung in der Wärme auf die reine Verbindung nur eine äüsserst geringe Spur von gelöstem Quecksilber giebt. — Dagegen wird es sowohl von Schwefelsäure wie von Salzsäure sehr leicht angegriffen; allein es kommt auf die näheren Umstände an, was durch einen jeden derselben gebildet werden soll. So zeigt die Schwefelsäure das nicht uninteressante Verhalten, dass ein ganz geringer Unterschied in ihrer Stärke eine ganz

verschiedene Umsetzung bedingt. Mit einem spec. Gew. 1,84 entwickelt sie nämlich schweflige Säure, sobald die Mischung ganz schwach erwärmt wird, und allmählich bildet sie die ganze Verbindung in schwefelsaures Quecksilberoxyd um; enthält sie aber eine ganz geringe Menge Wasser, so giebt sie keine schweflige Säure, sondern Salpetersäuredämpfe. Selbst eine ziemlich verdünnte Schwefelsäure thut dieses. Schon hieraus dürfte man vermuthen, dass eine einfache Auswechslung von Salpetersäure gegen Schwefelsäure oder eine Bildung von schwefelbasischem schwefelsauren Quecksilberoxyd Statt fände, allein ich habe doch nicht unterlassen, eine nähere Untersuchung darüber anzustellen. Den Stoff dazu stellte ich dar durch Behandlung der salpetersauren Verbindung in schwacher Wärme mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen starker Schwefelsäure und Wasser, Verdünnung mit Wasser, Filtriren, Aussüssung des neuen weissen Stoffs, bis die Schwefelsäure entfernt war. Die qualitative Analyse zeigte alsdann, dass die Verbindung keine Spur von Salpetersäure, sondern nur Schwefelsäure neben Quecksilber und Schwefel enthielt, und die quantitative Bestimmung wurde deshalb folgendermaassen ausgeführt.

2,4255 Grm. Stoff, bei 100° getrocknet, gaben durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser u. s. w. 2,226 Quecksilbersulfid, worin 1,9188 Quecksilber. Das Filtrat hiervon gab durch Fällung mit Chlorbaryum u. s. w. 0,754 schwefelsauren Baryt, worin 0,2588 Schwefelsäure.

1,835 Grm. Stoff von derselben Darstellung, bei 100° getrocknet, gaben durch Behandlung mit Königswasser 0,113 freien Schwefel und durch Fällung der erhaltenen Lösung mit Chlorbaryum 0,926 schwefelsauren Baryt, worin 0,318 Schwefelsäure. Wird hiervon die ursprünglich anwesende Schwefelsäure, nämlich 0,196, abgezogen, so wird als durch die Oxydation gebildet, 0,122 Schwefelsäure erhalten. Diese enthält 0,0488 Schwefel. Im Ganzen also $0{,}113 + 0{,}0488 = 0{,}1618$ Schwefel.

Diese Zahlen geben:

Quecksilber	79,11 p.C.
Schwefelsäure	10,67 „
Schwefel	8,82 „

Der Formel $HgO, SO_3 + 2HgS$, welche 78,95 p.C. Quecksilber, 10,53 p.C. Schwefelsäure, 8,42 p.C. Schwefel und 2,10 p.C. Sauerstoff fordert, entsprechend.

Ein ähnliches Verhalten, wie die Schwefelsäure, zeigt auch Salzsäure gegen das schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd, indem sie nach den Umständen entweder eine vollständige Zersetzung bewirken oder ein schwefelbasisches Quecksilberchlorid bilden kann. Das Erste findet sowohl bei schwacher wie bei starker Salzsäure statt, wenn eine höhere Temperatur angewandt wird, und der Stoff löst sich in solchem Falle unter Entwickelung von Stickstoffoxyd, während Schwefel ausgeschieden und Schwefelsäure gebildet wird, also ganz wie wenn Schwefelmetalle mit Königswasser behandelt werden. Das Andere tritt dagegen bei niedrigeren Temperaturen ein. Wird die salpetersaure Verbindung nämlich mit schwacher Salzsäure übergossen (ich habe eine Mischung von 1 Th. starker Säure und 4 Th. Wasser angewandt), so nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich eine hellgelbe, beinahe schwefelgelbe Farbe an, und durch schwache und kurze Erwärmung eine dunklere beinahe chromgelbe, doch etwas mattere Farbe. Die Lösung enthält Quecksilberoxyd und Salpetersäure, der gelbe Rest dagegen nur Quecksilber, Chlor und Schwefel, wenn er die dunklere Farbe angenommen hat; so lange er schwefelgelb ist, enthält er auch Salpetersäure. Schwefelsäure wird nicht gebildet, und durch vorsichtige Behandlung wird nicht der geringste Geruch von salpetriger Säure bemerkt. Da die Wirkung doch aber bei gewöhnlicher Temperatur unvollständig ist, und andererseits leicht bei einer höheren zu weit gehen kann, so wird die Behandlung mit der Salzsäure am besten in drei oder mehreren Zwischenräumen vorgenommen, erst in der Kälte, später bei einer schwachen Wärme (40—50°), und auf die Art, dass die Säure jedesmal abgegossen und das Ungelöste wegen der freigewordenen Salpetersäure ausgesüsst wird, ehe die Behandlung mit Salzsäure wiederholt wird. Die Arbeit muss an einem etwas

dunklen Orte ausgeführt werden, weil der gelbe Stoff eine graugelbe Farbe annimmt, wenn er einem starken Lichte ausgesetzt wird. Auf diese Weise dargestellt, enthält der Stoff, wie gesagt, nur Quecksilber, Chlor und Schwefel, und in einem solchen Verhältnisse, dass mit Sicherheit gesagt werden kann er liege zwischen $HgCl + 2HgS$ und $HgCl + 3HgS$ so dass er sich also den hellen Niederschlägen, die eine Lösung von Quecksilberchlorid durch den ersten Zusatz von Schwefelwasserstoff giebt, anschliesst. Indessen lassen die Stoffmengen, die ich gefunden habe, sich doch nicht mit einer einfachen Formel vereinigen (sie stimmen am nächsten mit $5HgCl + 12HgS$ überein), und ich muss darum annehmen, dass der gelbe Körper, den ich hier untersucht habe, keine selbständige Verbindung, sondern nur eine Mischung von einem gelben höher schwefelbasischen Quecksilberchlorid, vielleicht $HgCl + 3HgS$, und dem bekannten weissen $HgCl + 2HgS$, gewesen sei. Das letzte konnte, wie leicht zu sehen, durch einfache Auswechslung von der Salpetersäure des Mutterstoffes gegen Salzsäure, also auf dieselbe Art wie die oben besprochene schwefelsaure Verbindung, gebildet werden, wogegen das erste durch gleichzeitiges Austreten von Quecksilberoxyd entstanden sein müsste. Dass solches geschieht, ist schon oben gesagt.

Ehe ich das Verhalten des schwefelbasischen salpetersauren Quecksilberoxyds gegen die Säuren verlasse, muss ich noch bemerken, dass die Resultate, zu denen ich hier gekommen bin, nicht mit den Angaben H. Rose's in der oben citirten Abhandlung übereinstimmen, dass nämlich nicht nur Salpetersäure, sondern auch Schwefelsäure und Salzsäure ohne Wirkung seien auf den weissen Niederschlag, den salpetersaures Quecksilberoxyd mit Schwefelwasserstoff giebt. Ich habe daher nicht versäumt, die Versuche mit diesem Niederschlage zu wiederholen, bin aber nicht im Stande gewesen, den geringsten Unterschied zwischen ihm und dem Producte von der Einwirkung der Salpetersäure auf den Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze zu bemerken.

IV. Nach diesen Mittheilungen über die Beschaffenheit des Schwefelwasserstoffniederschlags der Quecksilberoxydulsalze werde ich das Verhalten des ungemischten Quecksilbersulfids gegen einige Lösungsmittel besprechen. Dass diese Verbindung, HgS, sowohl in der rothen wie in der schwarzen Modification in schwacher Salpetersäure unlöslich ist, wird überall angeführt, und dagegen ist auch nichts zu bemerken; ob sie aber von starker Salpetersäure angegriffen werde, oder nicht, ist eine Frage, deren Beantwortung in den verschiedenen Schriften gar nicht übereinstimmend lautet. Einige geben an, dass sie nicht angegriffen wird; andere dagegen, dass das Quecksilber gelöst und der Schwefel ausgeschieden wird (s. z. B. Gmelin, Handb. d. Chemie, III, p. 490; Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Handwörterbuch der Chemie, VI, p. 793). Ich habe von vorn herein Misstrauen gegen solche Aussagen gehegt. Denn zeigte das Quecksilbersulfid ein solches Verhalten so würde diess mit dem grossen Bestreben sich zu bilden, welches das schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd hat, und mit der grossen Beständigkeit, die es, einmal gebildet, gegen Salpetersäure besitzt, im Widerspruche stehen, und ich konnte daher wohl mit Recht annehmen, dass, wenn eine Wirkung überhaupt Statt fände, jene weisse Verbindung das Product werden würde. Das ist aber auch gerade was geschieht. Denn wohl wird das schwarze Quecksilbersulfid (aus dem Chlorid und Schwefelwasserstoff dargestellt) selbst von der stärksten Salpetersäure (ich wandte eine rothgelbe Säure von spec. Gew. 1,52 an) auf keine sichtbare Weise angegriffen, wenn es mehrmals im Verlaufe einer halben Stunde damit erwärmt wird, oder wenn es mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung steht; es bleibt ebenso schwarz wie es war, und wenn die Flüssigkeit verdünnt, filtrirt und mit Ammon und Schwefelammonium geprüft wird, so giebt sie nicht die geringste, auf gelöstes Quecksilber deutende Färbung. Anders aber, wenn die Mischung längere Zeit einer höhern Temperatur ausgesetzt wird. Dann wird das Schwefelquecksilber nach und nach angegriffen, und wenn es nicht an Säure fehlt, wird es im Verlaufe von 24—48 Stunden in ein weisses

Pulver umgewandelt sein. Zur näheren Beleuchtung dieses will ich anführen, dass ich das schwarze Quecksilbersulfid auf einem Sandbade, dessen Temperatur während des Tages 70—75° war, mit Salpetersäure stehen liess. Nach 24 Stunden hatte der schwarze Niederschlag eine hellgraue Farbe angenommen, und da die Säure nicht mehr zu wirken schien, wurde sie abgegossen und durch neue Säure von derselben Stärke ersetzt. Die abgegossene Flüssigkeit enthielt keine Spur von gelöstem Quecksilber, dagegen aber eine ansehnliche Menge Schwefelsäure. Durch Stehen mit der neuen Säure nahm der Niederschlag im Verlaufe des nächsten Tages eine vollkommen weisse Farbe an, und war dann, wie die Analyse zeigte, in schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd umgebildet. Ausgeschiedenen Schwefel konnte ich nicht bemerken, und in der Flüssigkeit war jetzt, da die Salpetersäure auf die unvermischte Verbindung hatte einwirken können, eine ganz schwache Spur von Quecksilber enthalten, ganz als wenn schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd sonst mit starker Salpetersäure behandelt wird (s. oben). — Zinnober, der voraus mit schwacher Salpetersäure erwärmt und ausgesüsst war, litt durch die nämliche Behandlung während mehr als 48 Stunden keine sichtbare Veränderung. — Es ist darum klar, dass während vom Quecksilbersulfid mit vollkommenem Rechte gesagt werden kann, dass es in Salpetersäure unlöslich sei, und auch nicht auf eine sichtbare Weise angegriffen werde, wenn die Behandlung nicht sehr lange fortgesetzt wird, doch die schwarze Modification zuletzt sich verändert, aber allerdings auf eine ganz andere Art als die übrigen Schwefelmetalle, bei welchen das Metall gelöst und der Schwefel ausgeschieden wird.

Endlich ist noch das Verhalten des Quecksilbersulfids gegen Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien, welches sowohl in theoretischer Beziehung recht interessant ist, als es praktische Bedeutung in der Analyse haben kann, mit ein paar Worten zu erwähnen. Dass das schwarze Quecksilbersulfid in Schwefelammonium unlöslich, in Schwefel*natrium oder* Schwefelkalium dagegen löslich ist, *ist allgemein bekannt;* was ich aber nirgends erwähnt finde

und daher als unbekannt annehme, ist diess, dass es in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium unlöslich ist. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass, obgleich das Schwefelquecksilber ein Sulfid ist, welches Verbindungen mit den Schwefelalkalien eingehen und lösliche Schwefelsalze bilden kann, es doch nicht die Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien zu zersetzen vermag, sondern in seiner Anziehung zu Schwefelbasen dem Schwefelwasserstoff nachsteht. Ich schloss daher auch, dass Schwefelquecksilber in Schwefelnatrium gelöst wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt werden könne, auf dieselbe Weise wie solches mit dem Quecksilbermercaptid geschieht, und der Versuch zeigte, dass der Schluss richtig war; wenn der Schwefelwasserstoff — gleichgültig ob als Gas oder als Lösung in Wasser — in reichlicher Menge hinzugefügt ist, kommt der schwarze Niederschlag hervor. Dasselbe geschieht durch Zusatz von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zu einer solchen Lösung, und da dieses nur durch Bildung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium erklärt werden kann, so ist dadurch zugleich ein experimentaler Beweis für eine Umsetzung zwischen AmS + HS und NaS, der sonst möchte schwer zu finden sein, gegeben worden. Ebenso wie Schwefelquecksilber in farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium unlöslich ist, so löst es sich auch nicht darin auf, nachdem so viel Schwefel hinzugefügt ist, dass die Flüssigkeit stark gelb ist. Da dieses zeigt, dass das Schwefelnatrium in Verbindung mit dem Schwefelwasserstoff verbleibt, so scheint auch hieraus hervorzugehen, dass die höheren Schwefelverbindungen des Natriums sich als wirkliche Basen verhalten können.

Aus dieser wesentlichen Verschiedenheit zwischen Schwefelnatrium und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium in ihrem Verhalten gegen Quecksilbersulfid ist es nun leicht zu verstehen, warum der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze metallisches Quecksilber durch Behandlung mit dem ersten hinterlässt, sich aber nicht durch das letzte verändert. Denn dieser Niederschlag ist ja nur *eine mechanische* Mischung von freiem Quecksilber und *Quecksilbersulfid*. — Auch ist es klar, dass reines Queck-

silbersulfid sich in einer Mischung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und Natron lösen muss, weil daraus Schwefelnatrium gebildet wird; und auf diese Weise, meine ich, möchte der in mehreren Lehrbüchern vorkommende Ausdruck: dass Quecksilbersulfid sich in Schwefelnatrium löse, wenn Natron hinzugefügt wird, zu verändern sein. Die Nothwendigkeit, Natron zuzusetzen, hängt offenbar allein von der Zubereitung des Reagens ab, ob dieses nämlich vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, oder nicht.

Rückblick.

1) Der schwarze Niederschlag, welchen die Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff oder farblosem Schwefelammonium (Am S) geben, ist keine selbständige Verbindung, Hg_2S, sondern ein mechanisches Gemenge von Quecksilber und Quecksilbersulfid.

2) Dieser schwarze Niederschlag widersteht daher auch nicht der Salpetersäure. Durch Behandlung damit wird das freie Quecksilber wie gewöhnlich oxydirt, also nach den Umständen zu salpetersaurem Quecksilberoxydul oder zu salpetersaurem Quecksilberoxyd, und im letzten Falle wird der ganze Niederschlag in schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd, $HgO, NO_5 + 2HgS$, welches ungelöst bleibt, und salpetersaures Quecksilberoxyd, welches sich löst, umgebildet.

3) Das schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd, welches übrigens auf mehreren anderen Wegen als den hier genannten gebildet werden kann, ist beinahe unlöslich in Salpetersäure. Von Salzsäure wird es gleich in gelbes schwefelbasisches Quecksilberchlorid, welches mehr Schwefelquecksilber als $HgCl + 2HgS$ enthält, umgebildet, aber durch Erwärmung damit wird es ganz zersetzt und unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure gelöst. — Von mittelstarker Schwefelsäure wird es einfach in weisses schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO, SO_3 + 2HgS$, umgebildet. Von Schwefelsäure von 1,84 wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures *Quecksilber*oxyd zersetzt.

4) Das schwarze Quecksilbersulfid ist unter gewöhnli-

chen Umständen in Salpetersäure unlöslich, und wird auch nicht auf eine sichtbare Weise davon angegriffen. Aber durch lange fortgesetzte Behandlung damit in der Wärme wird es zuletzt in weisses schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd, welches ungelöst verbleibt, und in Schwefelsäure, die sich neben einer Spur von Quecksilber löst, umgebildet.

5) Das Quecksilbersulfid ist in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium unlöslich. In Schwefelnatrium gelöst, kann es daher auch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Hieraus folgt:

Wenn man in der Analyse einen Schwefelwasserstoffniederschlag erhalten und sich durch eine vorläufige Prüfung mit Schwefelammonium überzeugt hat, dass derselbe nur die in Schwefelammonium unlöslichen Stoffe: Schwefelquecksilber, -silber, -kupfer u. s. w. enthalten kann, so kann man nicht das Quecksilber durch einfache Behandlung mit Salpetersäure von den übrigen Metallen trennen, sofern es ursprünglich als Oxydul anwesend war, also zum Theil als freies Quecksilber in dem Schwefelwasserstoffniederschlag enthalten ist. Man wird in solchem Falle in der salpetersauren Lösung Quecksilber bekommen, und statt eines schwarzen Restes von Schwefelquecksilber einen weissen Rest von schwefelbasischem salpetersauren Quecksilberoxyd. Damit die Methode mit Salpetersäure angewandt werden könne, muss alles Quecksilber an Schwefel gebunden sein. Diese Bedingung wird erfüllt sein, *wenn* die gegebene Lösung das Quecksilber nur als Oxyd enthält, also mit Salzsäure keinen Niederschlag von Quecksilberchlorür giebt; oder *wenn* sie mit Salzsäure gefällt und filtrirt wird, ehe sie mit Schwefelwasserstoff gefällt wird; oder *wenn* der Schwefelwasserstoffniederschlag mit gelbem Schwefelammonium erwärmt wird, ehe er mit Salpetersäure behandelt wird, denn dadurch wird das freie Quecksilber in Schwefelquecksilber umgebildet. Die bekannte analytische Methode, den Schwefelwasserstoffniederschlag mit Schwefelammonium zu behandeln, muss darum auch von dieser Seite richtig aufgefasst werden, dass die Behandlung nämlich nicht allein darauf ausgeht, das Schwefelantimon, -arsen, -zinn u. s. w.

zu lösen, sondern auch darauf, das freie Quecksilber in Schwefelquecksilber umzubilden, und sie kann darum, selbst wenn jene Stoffe abwesend sind, nicht unterlassen werden, wenn man nicht gewiss ist, dass der ursprüngliche Schwefelwasserstoffniederschlag, insofern er Quecksilber enthält, es nur als Schwefelquecksilber enthält.

Ebenso wird es klar sein, dass, wenn es auch im Allgemeinen in der Analyse so ziemlich gleichgültig ist, ob man Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien anwendet, dieses doch nicht gilt, wenn man mittelst Schwefelnatriums Schwefelquecksilber von Schwefelkupfer u. m. a. trennen soll. Man kann nicht Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium anwenden, weil das Schwefelquecksilber sich nicht darin löst. —

XLV.

Ueber die Verbindung der chlorsalpetrigen Säure mit Schwefelsäure.

Von

R. Weber.

(Ber. d. K. Preuss. Acad. d. W. Juni 1864.)

Die unter den dampfförmigen Zersetzungsproducten des gelinde erwärmten Königswassers befindliche chlorsalpetrige Säure, welche mit mehreren flüchtigen Chlormetallen krystallisirbare Verbindungen eingeht*), kann mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer nach einer einfachen Formel zusammengesetzten, krystallinischen, weissen Verbindung vereinigt werden. Zur Darstellung derselben verfährt man folgendermassen: In einem kleinen Kölbchen mit abgeschliffenem Rande fängt man die aus starkem Vitriolöl entwickelten

*) Diess. Journ. LXXXIX, 148.

Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf, wendet zur Kühlung des Kolbens nur kaltes Wasser, nicht Eis an, und erhält dann die wasserfreie Schwefelsäure als Flüssigkeit, welche beim Erkalten, und nach einiger Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur, in zugeschmolzenen Gefässen erstarrt und krystallisirt. In das die noch flüssige Säure enthaltende, von Aussen gut gekühlte Kölbchen lässt man die durch Erwärmen von Königswasser erzeugten Dämpfe, nachdem man sie zuvor mittelst Chlorcalcium entwässert hat, eintreten, indem man das Zuleitungsrohr durch eine Oeffnung in der Glasplatte einführt, mit der man den Kolben möglichst dicht abschliesst. Die Verbindung findet unter sehr energischer Wärmeentbindung statt, so dass man den Zutritt des Dampfes der chlorsalpetrigen Säure mässigen und für gute Abkühlung Sorge tragen muss. An den Wandungen des Kolbens fliesst eine Flüssigkeit von öliger Consistenz herab. Wenn die Heftigkeit der Einwirkung nachlässt und der Inhalt des Kolbens mehr und mehr erkaltet, so wird die Masse fest und über ihr verbleiben Dämpfe von chlorsalpetriger Säure, welche von der durch die erzeugte Verbindung eingeschlossenen, noch unverbundenen Schwefelsäure nur schwer absorbirt werden. Alsdann muss man gelinde erwärmen, und auf die geschmolzene Masse die Dämpfe der chlorsalpetrigen Säure noch längere Zeit einwirken lassen. Die Absorption ist beendigt, wenn gelbrothe Dämpfe über der bei gelinder Wärme geschmolzenen Masse sich erhalten.

Die auf diese Weise erzeugte Verbindung ist weiss, blättrig krystallinisch, sie erinnert im Aeussern an Stearinsäure, sie ist unzersetzt schmelzbar, färbt sich in der Wärme gelb. Bei stärkerem Erhitzen entbindet sie Dämpfe, zersetzt sich beim Destilliren und regenerirt sich in der Vorlage zum Theil wieder. An der Luft wird sie bald feucht, mit Wasser zerlegt sie sich unter Bildung von Salzsäure, Schwefelsäure, Stickoxyd etc.

Behufs der Ermittelung ihrer Zusammensetzung wurde eine gewogene Menge derselben in Wasser gebracht und dann aus der erhaltenen Auflösung zunächst das Chlor durch Silber, darauf die Schwefelsäure durch Baryt gefällt.

Folgende Zahlenwerthe wurden bei der Untersuchung dieser Verbindung ermittelt:

Substanz.	Chlorsilber.	Schwef. Baryt.
2,863	2,532	4,702
3,130	2,745	5,236

Hieraus ergiebt sich der Gehalt an Chlor und Schwefelsäure auf 100 Theile der Verbindung berechnet:

Chlor	22,04	21,60
Schwefelsäure	56,45	57,49

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist demnach durch die Formel:

$$2SO_3 + NO_2Cl$$

ausgedrückt, nach welcher der Gehalt an den genannten Körpern sich berechnet auf:

Chlor	24,32
Schwefelsäure	55,04

Dass die Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit den berechneten nicht vollständiger ist, liegt wohl darin, dass die Verbindung bei der Bereitung trotz aller Vorsicht etwas Wasser anzieht.

Zur Bestätigung der obigen Formel wurden Bestimmungen über die Menge des an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs (resp. Chlors) unternommen, und hierbei in derselben Weise verfahren, wie bei der Untersuchung der Bleikammerkrystalle*), sowie der Verbindungen der chlorsalpetrigen Säure mit Chlormetallen. Die Verbindung, in einem engen Röhrchen befindlich, wurde in einen Kolben gebracht, in dem eine durch Schwefelsäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenvitriol sich befand. Die Luft war durch Kohlensäure verdrängt. Die durch den übertragenen Sauerstoff nicht oxydirte Menge des Eisenvitriols wurde mit übermangansaurem Kali titrirt.

Auf diese Weise ergab sich, dass die von der Verbindung abgegebene Menge des Sauerstoffs betrug:

Substanz.	übertragener Sauerstoff.
3,006	0,157 = 5,2 p.C.
2,592	1,480 = 5,6 „

Nach der obigen Formel muss die Menge des von der

*) Dies. Journ. LXXXV, 423.

Verbindung an den Eisenvitriol übertragbaren Chlors (auf Sauerstoff berechnet) betragen 5,50 p.C. Hieraus erhellet, dass dieselbe chlorsalpetrige Säure und nicht Chloruntersalpetersäure enthält, da in diesem Falle die doppelte Menge von Eisenvitriol hätte oxydirt werden müssen.

Mit Wasser zersetzt sich, wie oben bemerkt, die Verbindung unter heftiger Gasentbindung. Es entweicht Stickoxydgas. Aber selbst englische Schwefelsäure bewirkt schon durch ihr Hydratwasser die Zerlegung dieser Verbindung. Bringt man die geschmolzene Masse in reine englische Schwefelsäure, so entwickelt sich stürmisch Chlorwasserstoffgas; beim Erhitzen destillirt eine klare, farblose Flüssigkeit, welche im Wesentlichen aus der von Williamson beschriebenen Verbindung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure ($2SO_3 + ClH$) besteht. Wird das Gemisch von englischer Schwefelsäure mit der beschriebenen Verbindung in einem offenen Schälchen einige Zeit zum Sieden erhitzt so wird sämmtliches Chlor beseitigt; die zurückbleibende Flüssigkeit ist frei von Chlor, entwickelt aber beim Verdünnen mit Wasser erheblich Stickoxyd, wonach also die salpetrige Säure von der Schwefelsäure zurückgehalten und die Chlorverbindung vollkommen zersetzt wird.

Ein aus englischer und aus wasserfreier Schwefelsäure nach der Formel $2SO_3 + HO$ gemischtes Hydrat löst dagegen die obige Verbindung unzersetzt dem Anscheine nach auf. Dasselbe Hydrat absorbirt auch reichlich die Dämpfe von chlorsalpetriger Säure unter Bildung einer gelbrothen, dickölligen Flüssigkeit, aus der aber selbst nach längerer Zeit Krystalle sich nicht aussondern.

Hiernach ist kaum anzunehmen, dass ein krystallisirtes Hydrat der schwefelsauren chlorsalpetrigen Säure, ein Analogon der Bleikammerkrystalle, sich wird erhalten lassen.

XLVI.
Notizen.

1) Wirkung des Chlors auf Methyl.

Wenn man nach C. Schorlemmer (Compt. rend. t. LVIII, p. 703) ein Gemisch gleicher Raumtheile von Chlor und durch Elektrolyse des essigsauren Kalis erhaltenen Methyls in Flaschen bei 5° im Dunkeln stehen lässt, so entstehen ölige Tropfen einer Verbindung, die bei 15° zum grössten Theil verdampft. Lässt man durch schwache Sodalösung die entstandene Chlorwasserstofflösung absorbiren, verdrängt die den Ballon füllenden Dämpfe durch warme Kochsalzlösung und leitet die Dämpfe durch ein mit Kältemischung gekühltes Rohr, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der man durch vorsichtige Destillation ein bei 11—12° siedendes Product abscheiden kann, das nach physikalischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Condensationszustand Chlorwasserstoff-Aethyläther ist.

Bei weiterer Destillation des flüssigen Rückstandes steigt das Thermometer rasch auf 60° und zwischen 60 und 70° destillirt fast alles über. Das rectificirte Product siedet zwischen 62 und 65° und hat die Zusammensetzung des einfach gechlorten Chlorwasserstoff-Aethyläther.

8 Liter Methyl gaben nur 8 Grm. gemischte Chlorüre, also nur $\frac{1}{3}$ von der berechneten Menge.

Diese Resultate zeigen, dass das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale durch Chlor ebenso angegriffen wird, wie diess nach frühern Versuchen des Verf. (dies. Journ. XCI, 54) bei seinen Homologen, dem Aethylamyl und dem Amyl der Fall ist; ersteres giebt bekanntlich Heptylchlorür, letzteres Decatylchlorür. Obwohl man keine Beweise dafür hat dass die Glieder der Reihe, welche zwischen C_2H_6 und C_7H_{16}, $C_{10}H_{22}$ stehen, dieselben Erscheinungen zeigen, sieht man doch, dass man von Sumpfgas ausgehend, als dem ersten Glied der Reihe C_nH_{2n+2} und dem einfachsten aller Hydrüre, das leicht aus seinen Elementen gebildet werden kann, nicht nur die Glieder dieser Reihe, sondern auch

durch Synthese die ein-, zwei- u. mehratomigen Verbindungen erhalten können, deren Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt dieser Reihe bilden.

---

2) Ueber den Erythrit der Flechtenbestandtheile.

Von V. de Luynes.

(Compt. rend. t. LIX, p. 81).

Berthelot (s. dessen Chim. organ. t. II, p. 227) schloss aus dem Verhalten des Erythrits gegen Sauerstoffsäuren, dass derselbe in den Flechtenbestandtheilen die Rolle eines mehratomigen Alkohols spiele und betrachtete desshalb das Erythrin oder die Erythrinsäure als einen zusammengesetzten Aether, der entsteht durch Wirkung der Orsellsäure auf Erythrit: $\underset{\text{Erythrin.}}{C_{40}H_{22}O_{20}} = \underset{\text{Erythrit.}}{C_8H_{10}O_8} + 2\underset{\text{Orsellsäure.}}{(C_{16}H_8O_8)} - 4HO.$

Die nach dieser Hypothese existirende Verbindung eines zweifach orsellsauren Erythrits enthielte in 100 Thln.: 56,87 C, 5,20 H und 37,93 O und wirklich fand Stenhouse bei der Analyse 56,85 C, 5,56 H und 37,59 O. Berthelot's Ansicht stimmt also mit den Resultaten der Analyse sehr gut überein.

Bei Einwirkung von Barytwasser auf Erythrin erhielt Stenhouse das bitterschmeckende Pikroerythrin und nebenbei orsellsauren Baryt. Das Pikroerythrin muss als das Resultat der Wirkung von 1 Aeq. Erythrit auf 1 Aeq. Orsellsäure und folglich als der einfach orsellsaure Erythrit angesehen werden:

$$\underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} = C_8H_{10}O_8 + C_{16}H_8O_8 - 2HO.$$

Diese Formel erfordert 52,94 C, 5,88 H und 41,18 O; Stenhouse fand 53,07 C, 6,08 H und 40,58 O.

Diese Ansichten über die Constitution des Erythrins gestatten eine sehr einfache Erklärung des Verhaltens desselben gegen Basen. Das Erythrin spaltet sich damit bekanntlich in Erythrit und Orsellsäure, indem es die Elemente des Wassers fixirt; es erleidet also eine ähnliche Spaltung wie die Fette bei der Verseifung.

Man kann zwar die Orsellsäure auf solche Weise nicht isoliren, diess ist aber nur eine Folge davon, dass sie mit Leichtigkeit Kohlensäure an die Basen abtritt um Orcin zu bilden: $C_{16}H_8O_8 = 2CO_2 + C_{14}H_8O_4$.

Auch das Wasser allein kann diese Spaltung des Erythrins bewirken, wie ich früher gezeigt habe (s. dies. Journ. XC, 58).

Das Erythrin spaltet sich also ganz wie die zusammengesetzten Aether und unter denselben Umständen.

In seiner Arbeit über die Flechtenfarbstoffe erinnert Stenhouse daran, dass er 1848 zeigte, dass das Aethylerythrin oder der Erythrinsäureäther (dies Journ. LXXXVIII, 250) beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Kali oder Baryt Alkohol, Erythrit und Orcin giebt. Unter denselben Umständen giebt die Lecanorsäure (der Farbstoff verschiedener Flechten der Gattung *Lecanora*, *Variolaria* etc.) nur Orcin; kocht man aber ihren Aether mit Kalk oder einem Alkali, so bildet sich nach Stenhouse ausser dem Orcin auch Erythrit. Ersetzt man das Aethyl durch Methyl und kocht den Lecanorsäuremethyläther mit Alkalien, so erhält man nur Orcin und keine Spur einer dem Erythrit ähnlichen Verbindung. Stenhouse schliesst daraus, dass die Methylgruppe im Lecanorsäureäther eine gewisse Rolle bei Bildung des Erythrits spielt.

Die Resultate der Versuche Stenhouse's, sowie die Schlüsse die er daraus zieht, scheinen mir gegen alle beschriebenen Reactionen der Erythrinsäure oder der Lecanorsäure zu sprechen, denn die Hauptbestandtheile der Orseilleflechten lassen sich in der That auf zwei gut unterschiedene Typen beziehen. Der eine Hauptbestandtheil, die Erythrinsäure oder das Erythrin spaltet sich unter längerem Einfluss von Basen in Orcin, Erythrit und Kohlensäure, der andere, die Lecanor- oder Orsellsäure giebt unter denselben Umständen nur Kohlensäure und Orcin.

Das Erythrin oder die Erythrinsäure giebt bei Behandlung mit Basen in verschlossenen Gefässen Orcin und Erythrit in constanten Verhältnissen, welche sehr gut zur Formel des Erythrins $C_{40}H_{22}O_{20}$ passen. Ferner erhielt ich bei Behandlung des Erythrins mit concentrirter Jodwasserstoff-

säure unter andern Producten Butylenhydriodat C_8H_8, HJ. Man findet aber bei derartigen Einwirkungen auf die zusammengesetzten Aether unter den Zersetzungsproducten solche, wie sie die Constituenten dieser Aether liefern. So hat z. B. Lautemann das Wintergrünöl durch HJ umgebildet in Salicylsäure und Jodmethyl. Andrerseits giebt die Lecanorsäure bei Behandlung mit Kalk keine Spur Erythrit und mit HJ kein Butylenhydriodat. Diess alles scheint mir sicher zu beweisen, dass die Constitution des Erythrins oder der Erythrinsäure ähnlich derjenigen der zusammengesetzten Aether, z. B. der Fette ist und dass der Erythrit darin ebenso frei existirt wie der Methylalkohol im Wintergrünöl oder das Glycerin in den Fetten.

---

3) Ueber die generatio spontanea.

Den Anspruch auf die Priorität der Ansichten über diesen Gegenstand, den Béchamp (Compt. rend. LVIII, 68) gegen Pasteur geltend zu machen sucht, lassen wir auf sich beruhen.

Während im vorigen Jahre Pouchet, Joly und Musset (Compt. rend. LVII, 558) durch ihre Versuche an verschiedenen Orten namentlich auf den Gletschern des Maladetta die *generatio spontanea* gestützt zu sehen glaubten, aber von Pasteur (*ibid. p.* 724 und 846) widerlegt wurden, hat G. d'Auvray (Compt. rend. LVIII, 281) durch neue Reihen sinnreicher Versuche die Ansichten Pasteur's bestätigt gefunden. Das Nähere dieser Experimente verspricht d'Auvray in einer besonderen Schrift zu geben. Hier führt er nur an, dass er zu seinen Resultaten mit Hülfe vervollkommneter Mikroskope und eines Diffusionsapparates gelangt, vermittelst dessen er die in einer Flüssigkeit suspendirten mikroskopischen Körperchen nach ihrer Grösse zu sondern im Stande ist.

XLVII.

Ueber die Zusammensetzung des Staurolith.

Von

Prof. **Kenngott** in Zürich.

Nachdem durch zehn von C. Rammelsberg (Pogg. Ann. CXIII, 599) ausgeführte Analysen des Staurolith meine vor längerer Zeit ausgesprochene Vermuthung (meine min. Unters. I, 53 und Uebers. d. Result. min. Forsch. 1844—49, 182), dass der Staurolith Eisenoxydul enthalte, bestätigt worden war, boten diese Analysen keine Gelegenheit, eine bestimmte Formel für dieses Mineral aufzustellen.

C. Rammelsberg fand jedoch in 8 Staurolithen noch etwas Eisenoxyd neben vorherrschendem Eisenoxydul, doch ist es nicht zulässig, jetzt schon auf die Frage einzutreten, ob man darin nur Eisenoxydul als Bestandtheil annehmen müsse, oder ob auch neben Eisenoxydul noch etwas Eisenoxyd enthalten sein könne. Infolge der angestellten Berechnung, das gefundene Eisenoxyd als Stellvertreter der Thonerde betrachtend, glaubte C. Rammelsberg, dass nach den Sauerstoffverhältnissen allen das Verhältniss $\dot{R}, \ddot{R}_2, n\ddot{S}i$ zukommen könne, da ihm seine Berechnungen 0,48—0,65 $\dot{R}$ auf 1 $\ddot{R}$ ergaben. Wenn man jedoch annähme, dass ursprünglich nur Eisenoxydul vorhanden gewesen wäre, so fand er, dass als allgemeine Formel $\dot{R}_2\ddot{A}l_3 + n\ddot{S}i$ aufgestellt werden könne, indem er durch seine Berechnung 0,5—0,7$\dot{R}$ auf 1$\ddot{A}l$ fand. Die Kieselsäure schwankte in den weitesten Dimensionen.

Aus der Berechnung ersieht man zunächst, dass sich keine genaue Formel ergiebt, zumal die Kieselsäure so grosse Differenzen zeigt und da es mich sehr interessirte, die wahre Beschaffenheit des Staurolith ermittelt zu sehen, so bat ich Hrn. Prof. Wislicenus, noch einmal den Staurolith zu analysiren und übergab ihm dazu mit der grössten Sorgfalt ausgesuchtes Material des Staurolith von Monte

Campione bei Faido in Tessin. Bevor ich jedoch das mir freundlichst mitgetheilte Resultat anführe, will ich noch einmal auf die zehn Analysen Rammelsberg's eingehen, um zu zeigen, was man aus diesen folgern könne.

Die Berechnung ergab mit Uebergehung der Glühverluste folgende Aequivalente:

	$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	$\ddot{F}e$	$\dot{F}e$	$\dot{M}n$	$\dot{M}g$
1)	6,41	9,57	0,40	3,70	0,36	1,12
2)	6,58	9,44	0,53	3,19	0,27	1,56
3)	7,79	8,59	0,65	3,19	„	1,43
4)	7,86	9,47	0,28	3,63	„	1,09
5)	7,81	8,57	0,11	3,38	0,39	1,53
6)	8,14	8,34	0,23	3,56	0,20	1,46
7)	9,61	7,87	0,30	3,03	„	1,05
8)	10,91	7,34	„	2,97	„	0,82
9)	11,28	6,78	0,36	2,90	„	0,90
10)	11,40	6,67	„	3,06	0,12	1,16

Wenn man nun das gefundene Eisenoxyd als solches zur Thonerde rechnet und die Aequivalente so umrechnet, dass überall 6$\dot{R}$ vorhanden sind, so geben diese 10 Analysen nachfolgende Zahlen:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	$\dot{R}$
11,56	11,92	12,00	12,39	9,83	9,85	12,01	11,62	11,27	9,23	$\ddot{R}$
7,42	7,86	10,12	9,99	8,84	9,36	14,13	17,27	17,81	15,76	$\ddot{S}i$

Hiernach kommen auf 6$\dot{R}$ 9,23—12,39 $\ddot{R}$, dagegen in 7 Analysen auf 6$\dot{R}$ 11,27—12,39 $\ddot{R}$, und in 3 Analysen auf 6$\dot{R}$ 9,23—9,85 $\ddot{R}$ und C. Rammelsberg konnte mit Recht entnehmen, dass das Verhältniss $\dot{R}$ zu 2$\ddot{R}$ das richtige sei, nur mussten die 3 anderen getrennt gehalten werden, weil sie ein zu differentes Verhältniss zeigen. Es waren diess der Staurolith von Goldenstein in Mähren, bei dessen Analyse 96,68 p.C. Bestandtheile und 1,27 p.C. Glühverlust gefunden wurden, der Staurolith von Litchfield in Connecticut, schwarze undeutliche Krystalle, bei dessen Analyse 97,82 p.C. Bestandtheile und 1,00 p.C. Glühverlust gefunden wurden, und der Staurolith von Pitkäranta in Finnland,

der grosse, den Bretagnern ähnliche, mit Glimmerblättchen bedeckte Krystalle bildete.

Geht man von der Annahme aus, dass das gefundene Eisenoxyd ursprünglich als Oxydul vorhanden gewesen sei, so ergeben die Analysen, das Manganoxydul als Eisenoxydul berechnet, nachfolgende Aequivalente:

	Sï	Äl	Ḟe	Ṁg
1)	6,41	9,57	4,86	1,12
2)	6,58	9,44	4,52	1,56
3)	7,79	8,59	4,49	1,43
4)	7,86	9,47	4,19	1,09
5)	7,81	8,57	3,99	1,53
6)	8,14	8,34	4,22	1,46
7)	9,61	7,87	3,63	1,05
8)	10,91	7,34	2,97	0,82
9)	11,28	6,78	3,62	0,90
10)	14,40	6,67	3,18	1,16

Berechnet man auch hier auf 6Ṙ die Aequivalente um, so erhält man in

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	Ṙ
9,60	9,32	8,71	10,76	9,30	8,81	9,88	11,62	9,00	9,23	Äl
6,43	6,49	7,89	8,93	8,49	8,60	12,06	17,27	14,97	15,76	Sï

Auf 6Ṙ kommen also 8,71—11,62 Äl, bei 8 Analysen dagegen 8,71—9,88 und bei 2 Analysen 10,76—11,62 Äl. C. Rammelsberg konnte daher 2Ṙ auf 3Äl annehmen, während der Staurolith von Franconia in New-Hampshire kleine rothe Granaten und der von Lisbon in New-Hampshire kleine amethystfarbene Granaten eingewachsen enthielt, die das abweichende Verhältniss zeigten. Man könnte nun meinen, dass beigemengter Eisenthongranat die Ursache desselben gewesen sei, doch konnte dann nicht ein so differentes Kieselsäureverhältniss hervorgehen, bei dem einen 8,93, bei dem anderen 17,27 Sï.

Erschien nun auch das Verhältniss $\dot{R}\ddot{R}_2$ oder das Verhältniss $\dot{R}_2\ddot{A}l_3$ für die Basen als annehmbar, so war die Kieselsäure so schwankend, dass man unmöglich eine For-

mal anstellen konnte und ich bin überzeugt, dass auch C. Rammelsberg nicht an die sichere Existenz einer Zusammensetzung nach der Formel $\dot{R}_2\ddot{A}l_6 + n\ddot{S}i$ dachte.

Herr Prof. Wislicenus theilte mir Nachfolgendes mit:

„Das Mineral wurde auf das Feinste im Stahlmörser gepulvert, durch dichte Leinwand gebeutelt und zur Entfernung aus dem Mörser her anhängenden Eisens zunächst mit ganz verdünnter Salzsäure übergossen. Wie nöthig diese meines Wissens bisher nicht angewendete Vorsichtsmaassregel bei der Analyse harter Minerale ist, geht daraus hervor, dass ich einmal bei Behandlung von 1,09 Grm. Staurolithpulver mit kalter, höchst verdünnter ganz eisenfreier Salzsäure 0,0073 Grm. Eisenoxyd aus letzterer fällen konnte, d. h. 0.67 p.C. vom Gewichte des Minerals, welches natürlich die in dem Silicat gefundene Eisenoxydmenge um eben so viel erhöht haben würde. Vollständig ausgewaschen wurde das Pulver über Schwefelsäure getrocknet und da es bei 130° nicht mehr an Gewicht verlor, analysirt. Die qualitative Analyse hatte Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyde, Magnesia und sehr geringe Spuren von Mangan ergeben, welche quantitativ zu bestimmen sich als unmöglich herausstellte.

Als Aufschliessungsmittel wurde reine Soda angewendet. Die vollkommene Zersetzung des Minerals erforderte ziemlich langes Schmelzen, denn jedenfalls gehört der Staurolith zu den schwieriger aufschliessbaren Silicaten. Die Kieselsäure wurde durch Abdampfen bei gelinder Wärme, 24stündiges Erhitzen der anscheinend völlig trockenen Masse im Luftbade bei 110°, Befeuchten mit Salzsäure u. s. w. abgeschieden und zur Wägung gebracht. Um eine kleine Menge von Basen, welche sie noch enthielt, zu gewinnen, wurde sie mit rauchender reiner Flusssäure zersetzt, der Rückstand mit Schwefelsäure gemischt, zur Trockne gebracht und geglüht. Die geringe Menge der Basen wurde von der Kieselsäure in Abzug gebracht und der salzsauren Lösung der Hauptmasse zugefügt.

Aus der Lösung der Basen wurde zunächst nach völliger Oxydation und Ammoniakzusatz Thonerde und Eisen-

oxyd mit Ammon ausgefällt, gesammelt, völlig ausgewaschen, heftig geglüht und gewogen, aus dem Filtrat die Magnesia auf gewöhnliche Weise abgeschieden.

Von der Gesammtmenge des Gemisches von Thonerde und Eisenoxyd wurde ein feinstgepulverter abgezogener Theil mit thonerdefreiem Kali im Silbertiegel geschmolzen, das gebildete Kalialuminat in Wasser gelöst und durch Filtration vom Eisenoxyd getrennt und die Thonerde durch salzsaures Ammoniak ausgefällt. Das Eisenoxyd wurde, um seiner Reinheit gewiss zu sein, in Salzsäure gelöst, durch schweflige Säure reducirt und in der Silberschale mit ganz thonerdefreier in Silbergefässen frisch bereiteter Kalilauge zur körnigen Abscheidung von Eisenoxydoxydul gekocht. In der That liess sich aus der alkalischen Flüssigkeit noch eine kleine Thonerdemenge abscheiden. Das gesammelte Eisenoxydoxydul wurde in Salzsäure gelöst, durch Chlor oxydirt und durch Ammon das Eisenoxyd gefällt.

Der Rest des Basengemisches wurde zur Bestimmung einer geringen Kieselsäuremenge in rauchender Salzsäure unter Erwärmung gelöst, das Ganze wieder zur Trockne und die Chlormetalle wie gewöhnlich zur Lösung gebracht. Die geringe zurückbleibende Kieselsäuremenge wurde darauf auf dem Filter ausgewaschen. Als die Chlormetalle entfernt waren, trat geringe milchige Trübung bei weiterem Auswaschen ein, was auf die Gegenwart von Titansäure schliessen liess. Das Filter wurde darauf getrocknet, verbrannt und die Säuren gewogen. Durch die Löthrohrprobe war die Gegenwart einer geringen Titansäuremenge in der That mit Entschiedenheit nachweisbar.

Um die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, wurde Staurolithpulver im Kohlensäurestrom durch Borax aufgeschlossen, das erkaltete dunkelgrüne Glas in einer Atmosphäre desselben Gases in verdünnter Schwefelsäure gelöst, was ohne jede Spur eines Rückstandes geschah, und durch Titriren mit Chamäleonlösung die Menge des Eisenoxyduls ermittelt.

Die zwei nach einander mir übergebenen Proben ausgelesener Staurolithkrystallstückchen ergaben folgende Resultate:

1. Probe.

1,2857 Grm. lieferten 0,3594 Grm. Kieselsäure, 0,6976 Grm. Thonerde, 0,2004 Grm. Eisenoxyd und 0,1000 Grm. phosphorsaure Magnesia $2MgO.PO_5$.

0,6184 Grm. mit Borax aufgeschlossen erforderten 7,8 einer Chamäleonlösung, von welcher 42 einer Eisenmenge von 0,2566 Grm. entsprachen

2. Probe.

1,0176 Grm. gaben 0,2839 Grm. Kieselsäure, 0,553745 Grm. Thonerde, 0,1625 Grm. Eisenoxyd und 0,0838 Grm. phosphorsaure Magnesia $2MgO.PO_5$.

0,9520 Grm. forderten 11,8 Chamäleonlösung, von welcher 40 einer Eisenmenge von 0,25 Grm. entsprachen.

Die procentischen Ergebnisse stellten sich aber folgendermassen:

1.	2.	
27,95	27,90	Kieselsäure.
54,26	54,42	Thonerde.
4,58	4,90	Eisenoxyd.
9,91	9,96	Eisenoxydul.
2,80	2,97	Magnesia.
99,50	100,15	

Unter der Annahme, alles Eisen sei ursprünglich als Oxydul vorhanden gewesen:

1. *a.*	2. *a.*	
27,25	27,90	Kieselsäure.
54,26	54,42	Thonerde.
14,03	14,37	Eisenoxydul.
2,80	2,97	Magnesia.
99,04	99,66	

J. Wislicenus."

Berechnen wir nun aus beiden Analysen 1 und 2 die Aequivalente, so ergeben sie:

1.				2.			
6,21 $\ddot{S}i$		8,98		6,20 $\ddot{S}i$		8,75	
10,56 $\ddot{A}l$	11,13	16,09		10,59 $\ddot{A}l$	11,20	15,81	
0,57 $\ddot{F}e$				0,61 $\ddot{F}e$			
2,75 $\dot{F}e$	4,15	6		2,77 $\dot{F}e$	4,25	6	
1,40 $\dot{M}g$				1,48 $\dot{M}g$			

und da man dafür $6\dot{R}, 16\ddot{R}, 9\ddot{S}i$ schreiben kann, so würden diese Aequivalente die Formel

$$\dot{R}_6\ddot{S}i + 8\ddot{R}_2\ddot{S}i$$

ergeben. Berechnen wir dagegen die Analysen 1. *a* und 2. *a*, so erhalten wir:

1. *a.*			2. *a.*		
6,21 $\ddot{S}i$		7,03	6,20 $\ddot{S}i$		6,80
10,56 $\ddot{A}l$		11,95	10,59 $\ddot{A}l$		11,61
3,90 $\dot{F}e$	5,30	6	3,99 $\dot{F}e$	5,47	6
1,40 $\dot{M}g$			1,48 $\dot{M}g$		

und da man dafür $6\dot{R}, 12\ddot{A}l, 7\ddot{S}i$ schreiben kann, so würden diese Aequivalente die Formel

$$\dot{R}_6\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\ddot{S}i$$

ergeben, welcher ich den Vorzug gebe, da ich voraussetze, dass der Staurolith nur Eisenoxydul enthält. Schreibt man die Kieselsäure $\ddot{S}i$ so würde die Formel

$$\dot{R}_4\ddot{S}i + 2\ddot{A}l_4\ddot{S}i_3$$

resultiren.

Beide Staurolithformeln, sowohl $\dot{R}_6\ddot{S}i + 6\ddot{A}l_2\ddot{S}i$ als auch $\dot{R}_6\ddot{S}i + 8\ddot{R}_2\ddot{S}i$ zeigen in beiden Gliedern das übereinstimmende Sauerstoffverhältniss 2 : 1, während die Berechnung in 1. und 2. 2,015 : 1 und 2,035, in 1. *a* und 2. *a* 1,983 und 2,001 : 1 ergiebt.

Bei der Annahme, dass die Zusammensetzung des Staurolith durch die Formel $\dot{R}_9\ddot{S}i + 6\ddot{A}l_2\ddot{S}i$ auszudrücken sei, gehe ich von der Betrachtung aus, dass nicht allein der Staurolith von Monte Campione in Tessin, sondern alle Staurolithe überhaupt einen geringen Eisengehalt haben, und dass die Staurolithe, so verschieden auch der disponible Eisengehalt gewesen sein mag, desshalb nur einen so geringen Eisengehalt in sich aufnahmen, weil nur Eisenoxydul aufgenommen wurde. Wäre Eisenoxyd neben Eisenoxydul anzunehmen, so läge kein Grund vor, warum nicht auch

Staurolithe einen viel höhern Eisengehalt zeigen könnten, da es an den verschiedenen Orten seiner Entstehung gewiss nicht an Eisenoxyd gefehlt haben wird.

Indem ich mich hier nur an den durchgehend geringen Eisengehalt der Staurolithe halte und darin einen Beweis der Annahme der einen Oxydationsstufe in dem Minerale sehe, will ich es nicht für unmöglich aussprechen, dass in ein Mineral beide Oxydationsstufen gleichzeitig eintreten können, weil ja viele Minerale mit ein- und anderthalbatomigen Basen existiren, deren Analysen zu Formeln geführt haben, welche beide Oxyde des Eisens enthalten, doch glaube ich, dass man in dieser Richtung nicht allein die Formel allein im Auge haben darf, sondern bei solchen stellvertretenden Bestandtheilen darauf sehen muss, worin die Vorkommnisse vieler Fundorte übereinstimmen. Im Allgemeinen habe ich jedoch die Ansicht, dass beide Oxydationsstufen des Eisens viel seltener gleichzeitig als stellvertretende Bestandtheile vorkommen, als man derartige Formeln aufgestellt hat, deren Aufstellung freilich bei Annahme beider meist sehr erleichtert wird, da diese Annahme der Berechnung einen weiteren Spielraum giebt.

Die Magnesia, anfänglich in den Staurolithen übersehen, später bestimmt und im Allgemeinen bei den neueren Analysen auch in grösserer Menge aufgefunden, vertritt in dem wesentlichen Eisenoxydul-Thonerde-Silicat eine geringe Menge des Eisenoxyduls, ohne dass ein bestimmtes Verhältniss desselben zum Eisenoxydul sich ergeben hätte.

Hiernach könnte auch die Möglichkeit vorliegen, dass ein Staurolith keine Magnesia enthielte und ein solcher müsste nach obiger Formel berechnet

27,44 Kieselsäure
53,74 Thonerde
18,82 Eisenoxydul

enthalten. Der bis zum Verschwinden geringe Mangangehalt und der von J. Wislicenus gefundene Titangehalt erfordern vor der Hand keine besondere Besprechung, wichtiger wäre der von C. Rammelsberg durchweg gefundene

Glühverlust, worüber vielleicht später einmal sich eine Aufklärung ergeben wird.

Indem ich hiermit Hrn. Prof. J. Wislicenus meinen Dank für die grosse Mühe und Sorgfalt ausspreche, welche er darauf verwandte, die unzeifelhaft beste Varietät des Staurolith zu analysiren, muss ich meine Besprechung des Staurolith abschliessen, wohl wissend, dass Mancher der geehrten Leser derselben eine eingehende Besprechung der bereits vorhandenen zahlreichen Analysen vermissen wird. Ich betrachte es jedoch nicht als meine Aufgabe, trotzdem ich alle vorhandenen Analysen früher und jetzt berechnet und verglichen habe, diese Analysen in Hinblick auf das oben erhaltene Resultat zu kritisiren, nur möchte ich darauf hinweisen, dass die Differenzen in den Analysen des Staurolith von Monte Campione, den man gewöhnlich als Staurolith von St. Gotthard angegeben findet, sich leicht erklärlich finden lassen, wenn man berücksichtigt, mit welchen Vorsichtsmassregeln Prof. Wislicenus das Mineral zu analysiren für nöthig fand. Das Mineral ist sehr schwierig aufzuschliessen und dadurch fällt der Kieselsäuregehalt höher aus, die Basen sind mit grosser Schwierigkeit zu trennen und ergeben bei minutiöser Sorgfalt relative Differenzen, das Eisen wurde vor Rammelsberg's Analysen als Oxyd bestimmt und musste somit die Verhältnisse unrichtig ergeben, die Magnesia, welche bei der Berechnung erheblich ins Gewicht fällt, wurde unzureichend bestimmt; das harte Mineral greift beim Pulverisiren den Stahl- oder Achatmörser an und lässt so den Eisengehalt oder die Menge der Kieselsäure grösser finden. Endlich ist dieser Staurolith gern mit Disthen verwachsen und oft so unmerklich, dass man bei anscheinend ganz disthenfreien Krystallen beim Zerschlagen derselben noch Disthenlamellen eingeschoben findet, wesshalb ich die zur Analyse ausgesuchten Krystalle in kleine Stückchen zerschlug und mit der Lupe jedes derselben betrachtete, um auch darin das Mögliche zu leisten. Alle diese Umstände zusammengefast machen die bis jetzt gefundenen Differenzen dieses Staurolith erklärlich.

Stellt man daher die verschiedenen Analysen zusammen,

	Kiesel-säure.	Thon-erde.	Eisen-oxyd.	Eisen-oxydul.	Mangan-oxyd.	Mangan-oxydul.	Magnesia.	Glühverlust.	Summa.
1)	27,00	52,25	18,50	„	0,25	„	„	„	98,00
2)	27,02	49,96	20,07	„	0,28	„	„	„	97,33
3)	27,25	56,39	19,37	„	„	„	2,57 *)	„	105,58 **)
4)	28,47	53,34	17,41	„	0,31	„	0,72	„	100,25
5)	29,13	52,01	17,58	„	„	„	1,28	„	100,00
6)	29,72	54,72	15,69	„	„	„	1,85	„	101,98
7)	30,31	46,80	18,08	„	„	0,13 †)	2,16	„	97,48
8)	30,91	48,68	15,37	„	1,19	„	1,33	„	97,48
9)	29,60	48,53	4,25	11,50	„	0,96	3,12	0,76	98,72
10)	35,05	44,18	5,21	11,48	„	„	2,86	0,95	99,73
11)	27,95	55,26	4,58	9,91	„	„	2,80	„	99,50
12)	27,90	54,42	4,90	9,96	„	„	2,97	„	100,15

1) nach Klapproth, 2) nach Lohmeyer, 3) nach Rosales, 4) nach Marignac, 5—8) nach Jacobson, 9) u. 10) nach Rammelsberg, 11) u. 12) nach Wislicenus

so ersieht man, wie diese in verschiedenen Richtungen auftreten und auf eine oder die andere der Ursachen zurückgeführt werden können.

Was die anderen Staurolithe betrifft, so sind diese zum Thleil von solcher Beschaffenheit, dass sie kein genügendes Resultat geben können und wenn noch dazu obige Schwierigkeiten kommen, so kann man ihre Zusammensetzung nicht übereinstimmend erwarten. Diess zeigen z. B. die Staurolithe von der Piora-Alpe, die als von Airolo angeführt werden.

	Kieselsäure.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Eisen-oxydul.	Mangan-oxyd.	Mangan-oxydul.	Magnesia.	Glühverlust.	Summa.
1)	37,5	41,0	18,25	„	0,5	„	0,5	„	97,75
2)	33,45	47,23	16,51	„	„	„	1,99	„	99,18
3)	32,99	47,92	16,65	„	„	„	1,66	„	99,22
4)	43,26	40,45	2,40	10,92	„	„	2,09	0,45	99,57

1) nach Klaproth, 2) u. 3) nach Jacobson, 4) nach Rammelsberg.

und die aus der Bretagne:

*) Thonerdehaltig. **) gab 1,35 Glühverlust. †) Kalkerde.

	Kieselsäure.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Eisenoxydul.	Manganoxyd.	Manganoxydul.	Magnesia.	Glühverlust.	Summa.
1)	33,00	44,00	13,00	„	1,00	„	3,84 *)	„	94,84
2)	36,09	39,88	18,14	„	4,04	„	0,68 *)	„	99,33
3)	50,07	35,90	13,91	„	„	„	„	„	99,88
4)	48,0	40,0	9,5	„	„	„	„	„	97,5
5)	39,19	44,87	15,09	„	0,17	„	0,32	„	99,64
6)	40,35	44,22	15,77	„	0,10	„	„	„	100,44
7)	50,75	34,86	2,86	10,45	„	Spur	1,80	0,38	101,19

und die Differenzen sind, wie es die Beschaffenheit dieser Staurolithe im Gegensatz zu denen von Monte Campione sehr leicht erklärt, viel bedeutender. Eine eingehende Berechnung führt zu keinem Resultat.

XLVIII.

Quantitative Bestimmung der absoluten und relativen Menge der Alkalien im festen und in verschiedenen Stadien der Verwitterung begriffenen Basalte.

Von

Dr. Carl Bischof.

In einer älteren Abhandlung „Analytische Untersuchungen über den Natrongehalt in Holzaschen etc.“ **), deren Schlussfolgerungen ich inzwischen die grosse Freude hatte von verschiedenen Forschern fast ohne Ausnahme bestätigt zu sehen, habe ich Aschenanalysen von Buchen- und Eichenholz, welche auf Basalt gewachsen waren, der nach Bergemann's Untersuchungen gar *kein Kali*, sondern bloss *Natron* enthielt, angeführt. Da ich gleichwohl in dieser Asche nur eine *sehr gering* grössere Menge von *Natron* gefunden, als in der Asche von Bäumen, welche auf Thonschiefer und anderen Bodenarten gediehen, in denen *Kali*

*) Kalkerde.

**) Dies. Journ. XLVII, 193.

entschieden *vorherrschend* gegen Natron: so war die Frage von besonderem Interesse ob oder vielmehr wie weit die Abwesenheit des Kali in jenen Gesteinen als eine absolute zu bezeichnen. Für den Zweck untersuchte ich bereits schon vor längerer Zeit drei Modificationen des Basalts vom *Rückersberg* bei Oberkassel, bezeichnet Nr. I, II und III, wovon die speciellen Resultate ich erst jetzt veröffentliche.

I ist ein fester, anscheinend völlig unangegriffener Basalt, welcher von frisch angehauenen Punkten im untern Theile des Steinbruchs mitten aus dem Gesteine abgeschlagen wurde. Probe *a*, *b* und *c* sind je Durchschnitte von gesammelten Stücken an verschiedenen Stellen.

II ist ein gelbgrauer, gänzlich durchlöcherter, aber doch fester Basalt, dem Anschein nach schon sehr zersetzt. Er bildet das Mittelglied zwischen Nr. I und III.

III ist ein Basalt zu Erde verwittert, welche in geringer Mächtigkeit die Oberfläche des *Rückersbergs* bedeckt, jedoch mit häufigen noch festen Basalttrümmern erfüllt ist. In dieser Erde wachsen zahlreiche Buchen und Eichensträuche. Sie enthält daher organische Stoffe, die sich beim Glühen durch Schwarzwerden der Basalterde zu erkennen geben. Jede der durchnittlichen Proben *e*, *f* und *g* wurden einer andern Stelle entnommen.

Auf das *Feinste* die einzelnen Proben gepulvert, zeigte Nr. I beim Uebergiessen mit Salzsäure, und noch mehr beim Erhitzen, ein starkes, anhaltendes Aufbrausen*), Nr. II nur eine ganz geringe Kohlensäureentwickelung**) und Nr. III gar keine. Ferner bildet Nr. I beim Kochen mit Salzsäure bald eine steife Gallerte, die beiden andern Sorten aber nicht.

Folgende Quantitäten wurden durch Salzsäure *unmittelbar* extrahirt:

---

*) Dasselbe fand auch Bergemann in einer früheren Analyse des Basalts von demselben Fundort. Karsten und v. Dechen Archiv B. 21 S. 39.

**) Die Kohlensäureentwickelung zeigte sich blos beim Uebergiessen mit Salzsäure des mit Wasser aufgekochten Pulvers.

I	Probe	*a*	24,36 p.C.	im Mittel 26,40.
	„	*b*	25,68 „	
	„	*c*	29,16 „	
II	„	*d*	18,33 „	„
III	„	*e*	15,51 „	im Mittel 16,71.
	„	*f*	16,04 „	
	„	*g*	18,57 „	

Die weitere Behandlung war dieselbe, wie bei meinen Untersuchungen der Holzaschen. Der salzsaure Auszug wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, hierauf mit Aetzbaryt Alles bis auf die Alkalien niedergeschlagen und dem Filtrat mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak zugesetzt. Nach vorsichtiger Verflüchtigung des Salmiaks und nach Zusatz von Salzsäure wurden die alkalischen Chlorüre, wenn deren Menge es nur eben zuliess, auf ihre Reinheit geprüft*). Die Lösung dieser alkalischen Chlorüre wurde, wie nach meinen früheren Erfahrungen zu erwarten war, durch neutrales kohlensaures Ammoniak noch mehr oder weniger getrübt. Desshalb wurden sie stets damit nochmals behandelt unter Beobachtung der beschriebenen Erfahrungen. Phosphorsaures Ammoniak reagirte entweder gar nicht oder nur äusserst wenig. Das Kali wurde vom Natron mittelst Platinlösung, der etwas Kochsalz zugesetzt war nach dem in meinem bezeichneten Aufsatze angegebenen einfacheren Verfahren geschieden.

Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde wiederholt mittelst Flusssäure nach H. Rose's Vorschrift aufgeschlossen. Die fernere Behandlung war wie beim Auszuge mit Salzsäure.

---

*) Die verbrauchten sehr unbedeutenden Mengen zu diesen Prüfungen wurden nicht weiter berücksichtigt.

100 Theile Basalt

			lieferten durch Behandlung mit Salzsäure:								Lieferten durch Aufschliessung des Rückstandes mittelst Flusssäure:								als Ganzes enthalten demnach:				
			Alkalische Chlorüre	diese Chlorüre geben Platinniederschlag	darin Kali		mithin Natron		100 Thl. Alkalien enthalten Kali		Alkalische Chlorüre	diese Chlorüre geben Platinniederschlag	darin Kali		mithin Natron		100 Thl. Alkalien enthalten Kali		Kali		Natron		100 Thl. Alkalien enthalten Kali
I fester Basalt	Probe	a	2,64	0,98	0,19	0,24	1,24	1,49	13,28	13,89	— 2,40	1,12	0,22	0,19	1,09	1,02	16,79	15,53	— 0,41	0,43	2,33	2,51	— 14,63
	„	c	3,74	1,51	0,29		1,74		14,50		— 2,06	0,83	0,16		0,96		14,28		— 0,45		2,70		
II durchlöcherter Basalt	„	d	1,23	0,73	0,14		0,54		29,58		— 2,81	1,43	0,28		1,26		18,18		— 0,42		1,80		— 18,92
III Basalterde	„	e	0,32	0,30	0,06	0,06	0,12	0,15	33,33	29,92	— 3,47	1,82	0,35	0,29	1,55	1,43	18,42	16,66	— 0,41	0,35	1,67	1,59	—
	„	f	0,40	0,29	0,06		0,16		27,27		— 3,34	1,57	0,30		1,52		16,48		— 0,36		1,68		— 18,04
	„	g	0,43	0,31	0,07		0,17		29,16		— 2,68	1,12	0,22		1,24		15,07		— 0,29		1,41		

Aus vorstehender Tabelle und obiger Zusammenstellung ergeben sich folgende Hauptresultate:

1. Im festen Basalt ist die Menge des in Salzsäure Löslichen *bedeutend grösser*, als in der Basalterde und auch in dem durchlöcherten Basalt.

2. Die Menge der Alkalien im salzsauren Auszuge ist im festen Basalt *sehr beträchtlich grösser*, als in der Basalterde. Der durchlöcherte Basalt steht in dieser Beziehung in der Mitte.

Dagegen in dem von Salzsäure Ungelösten kehrt sich das Verhältniss, doch keineswegs in so

hervortretender Weise, um. Die Menge der Alkalien *nimmt um so mehr zu,* je *verwitterter* der Basalt ist.

3. Die Menge des Kali des durch Salzsäure gelösten Theiles ist drei bis vier Mal grösser als in der Basalterde. Der durchlöcherte Basalt ist hierin weit ähnlicher dem festen Gesteine.

Dagegen verhält sich die Menge des Kali in dem in Salzsäure Unlöslichen in umgekehrter Weise, aber ähnlich wie bei den Alkalien: Die Kalimenge *nimmt zu mit der Verwitterung.*

4. Beim Natron findet dasselbe wie beim Kali statt. Die angeführten Verhältnisse treten hier augenfälliger hervor.

5. Was das *relative Verhältniss* beider Alkalien betrifft, so sind die Kalimengen des durch Salzsäure gelösten Gemengtheils in der Basalterde *sehr bedeutend grösser,* als im festen Gesteine; der Beweis für die leichtere Zersetzbarkeit und grössere Löslichkeit der Natronsalze. — Im ungelösten Gemengtheile scheint das Verhältniss ein mehr constantes zu sein oder ist die Zunahme des Kali eine geringe.

6. Beim *Natron* findet selbstverständlich das Umgekehrte statt.

7. Betrachtet man den Basalt als ein Ganzes, so zeigt sich überhaupt eine *Abnahme* der Alkalien mit *zunehmender* Verwitterung. — Hinsichtlich *des relativen Verhältnisses beider Alkalien findet eine Zunahme der Kalimenge mit fortschreitender Verwitterung statt.*

Die in Rammelsberg's Handwörterbuch oder seitdem in den Gesteinsanalysen von Roth vollständigst zusammengestellten Basaltanalysen liefern zum grössern Theil von den meinigen verschiedene, ja selbst entgegengesetzte, Resultate hinsichtlich der absoluten wie relativen Menge der beiden Alkalien. Solche Verschiedenheiten überhaupt können indess in einer aus verschiedenen und nicht immer aus denselben Gemengtheilen bestehenden Gebirgsart nicht befremden.

Unter 37 Basaltanalysen findet sich, sieht man ab von drei schon etwas älteren und der von Bergemann von demselben Fundort, worauf ich unten zurückkommen werde

nur einen Basalt, der eine solche *geringe Menge Kali überhaupt* enthält. Diess ist der von E. E. Schmid analysirte von Beier (mit 0,41 p.C. K̇).

Unter den *verwitterten Basalten* finden sich dagegen schon mehrere: so der von Linz am Rhein, analysirt von Ebelmen, und der von demselben Chemiker untersuchte *veränderte* Basalt von Crouzet und Kammerbühl*). Ebelmen's Analysen von unveränderten und in Verwitterung begriffenen Basalten, ohne dass der zeolithartige Bestandtheil besonders ausgezogen wurde, stimmen mit dem Rückersberger Basalt auch im Allgemeinen darin überein, dass mit der Verwitterung auch die Alkalien abnehmen, obgleich Ebelmen für den Basalt von Linz und Crouzet diese Abnahme als eine nahezu *gleichmässige* für beide Alkalien fand.

Hinsichtlich eines geringern Kaligehaltes, unter 1 p.C. und einer überhaupt nicht bedeutenden Alkalimenge, steht dem Rückersberger Basalt am nächsten der von C. G. Gmelin analysirte von Stetten, dessen Gesammtmenge der Alkalien auch mit dem Rückersberger übereinstimmt, ferner der von Bollenreuth von Baumann, der vom Kreuzberg von E. E. Schmid und der vom Kreuzberg bei Striegau analysirte von Streng. Unter den *verwitterten* Basalten gehört hierhin der grösste Theil.

Auch was die Gesammtmenge der gefundenen Alkalien der bis jetzt analysirten Basalte angeht, so findet sich unter den *nicht verwitterten* Basalten eine solche geringe Alkalimenge, wie bei dem Rückersberger Basalte, überhaupt selten.

In Betracht des von Bergemann und mir untersuch-

---

*) Ebelmen fand in dem Basalte von Crouzet (Haute Loire) und von Kammerbühl

in 100 Theilen

Unveränderter Theil			Veränderter Theil			
Linz	Crouzet	Kammerbühl	Linz	Crouzet	Kammerbühl I. Periode	Kammerbühl II. Per. d. Verwitterung
1,2 K̇	1,8	0,8	0,5	0,6 K̇	0,5 Alkalien	0,2 Alkalien
3,6 Ṅa	2,7	2,7	1,4	0,9 Ṅa		

ten Basalts vom Rückersberg habe ich Folgendes zu bemerken. Bergemann zerlegte nach dem bekannten Verfahren mittelst Salzsäure den Basalt in einen dadurch zersetzbaren und nicht zersetzbaren Antheil und analysirte jeden für sich. Mir war es nur darum zu thun, die Menge der Alkalien in jedem der beiden Antheile zu bestimmen. Daher begnügte ich mich, nur dasjenige zu untersuchen, was die Salzsäure ausgezogen hatte; die Kieselsäure, welche nach der Zersetzung des zeolithischen Antheils als Gallerte sich ausschied, wurde absichtlich nicht mit kohlensaurem Natron ausgezogen, sondern blieb beim Rückstande, welcher mit Flusssäure aufgeschlossen wurde. Bergemann beschränkte sich blos auf die Analyse des (wenigstens anscheinend) frischen, unveränderten Basalts. Er fand darin

55,04 durch Salzsäure zersetzbaren Antheil,
44,60 „ „ nicht zersetzbaren Antheil.

Zieht man von jenem die Kieselsäure und das Wasser ab, so bleiben 34,7 p.C. übrig. Ich erhielt aber in drei Versuchen excl. der Kieselsäure und des Wassers

24,36 p.C.
25,68 „
29,16 „
Mittel 26,40 p.C.

Diese Differenz dürfte sich dadurch erklären, dass Bergemann eine stärkere Säure angewandt und dieselbe eine längere Zeit einwirken liess als ich. Das Basaltpulver befeuchtete ich stets vorher mit Wasser, um das Brausen um so sicherer wahrnehmen zu können, und liess diese so etwas verdünnte Säure zwölf Stunden mit dem Pulver stehen, worauf alsdann zwei Stunden gekocht wurde.

Die obige Zusammenstellung zeigt, dass Salzsäure *um so mehr* extrahirt, je *frischer* und *unveränderter* der Basalt ist, so könnte es auch wohl sein, dass Bergemann einen frischeren als ich angewandt und desshalb eine grössere Menge ausgezogen hatte. Bergemann bemerkte, wie ich, beim Behandeln mit Salzsäure ein starkes Aufbrausen. Sind Carbonate im Basalt und in anderen krystallinischen Gesteinen überhaupt Zeichen einer schon begonnenen Zersetzung der Silicate in Carbonate durch die atmosphärische

Kohlensäure: so waren die von uns analysirten Basalte überhaupt schon in einem zersetzten Zustande.

Nach Bergemann's und meinen Untersuchungen sind in 100 Theilen Basalt vom Rückersberge folgende Alkalien enthalten:

	im Auszuge durch Salzsäure.	im Rückstande.	im Ganzen.
nach Bergemann	0,8	1,26	2,06
„ mir Ia	1,42	1,31	2,73
„ „ Ic	2,02	1,11	3,13

Der, wie schon erwähnt, überhaupt so geringe Gehalt an Alkalien in diesem Basalte steht gleichfalls mit dem vorhin vermutheten mehr oder weniger zersetzten Zustande des Rückersberger Basalts in Einklang.

Was das *Kali* angeht, welches ich im Rückersberger Basalte gefunden habe, Bergemann aber nicht, so kann man wohl nicht annehmen, dass an einem und demselben Fundorte, wie am Rückersberge, kalifreier und kalihaltiger Basalt vorkomme? Berücksichtigt man, dass nach allen bisherigen Ermittelungen keiner einzigen Pflanze, und am wenigsten den Holzarten, *Kali fehlt*, und dass gerade die über das Grundgebirge hervorragenden Basaltkegel in der Regel mit der üppigsten Baumvegetation bedeckt sind: so glaube ich es als eine Nothwendigkeit hinstellen zu können, dass in jedem Basalte wenigstens Spuren von Kali vorhanden sein müssen.

Dass schliesslich bei auch noch so sorgfältigen Analysen von Basalt, die aber keinen anderen Zweck haben, als die Grundmischung desselben kennen zu lernen, um daraus approximativ auf die Gemengtheile desselben schliessen zu können, Quantitäten von Kali, die nur 0,4 p.C. betragen, leicht entgehen können, ist wohl nicht in Abrede zu stellen. Ich hatte aber bei meiner Analyse des Rückersberger Basalts *nur* den einzigen Zweck, *Kali* aufzufinden oder nicht.

XLIX.

Ueber ein vereinfachtes Verfahren, das Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus den Lithionglimmern zu gewinnen.

Von

Prof. **A. Schrötter.**

(Aus den Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 50.)

Wenige Mineralien zeigen in chemischer und physikalischer Beziehung so merkwürdige Verhältnisse wie die Glimmer, sie waren daher schon vielfach Gegenstand der Untersuchung in beiden Richtungen. Die Aufmerksamkeit der Chemiker wurde namentlich durch die Auffindung des Lithiums darin auf sie gelenkt, noch mehr aber durch die des Rubidiums, Cäsiums und neuestens auch des Thalliums*) in einigen Arten derselben. Die technische Bearbeitung der Glimmer gewinnt auch mehr und mehr an Bedeutung, zumal sie immer noch das billigste Material zur Darstellung des Lithions sind, dessen Verbrauch in stetem Steigen begriffen ist.

Die Beschreibung eines vereinfachten Verfahrens, um aus denselben nicht blos das Lithium zu gewinnen, sondern auch nebenbei das Rubidium, Cäsium und Thallium fast in der ganzen darin enthaltenen Menge daraus abzuscheiden, dürfte daher nicht unwillkommen sein.

Bekanntlich wird zum Aufschliessen der Lithionglimmer bei ihrer fabrikmässigen Bearbeitung, um daraus das Lithion zu gewinnen, gegenwärtig gewöhnlich das schon von Fuchs angegebene Verfahren angewendet. Nach demselben werden die genannten Mineralien in möglichst fein gepulvertem Zustande mit ihrem zweifachen Gewicht Kalkhydrat innig gemengt, durch mehrere Stunden der Rothglühhitze ausge-

*) Schrötter, Sitzungsber. der Kais. Acad. der Wissensch. zu Wien, Bd. 48, p. 734. Dies. Journ. XCI, 45.

setzt; dann wird die Masse nach einer späteren Angabe von Mitscherlich unter Zusatz ihres halben Gewichtes Kalk mit Wasser mehrmals ausgekocht und weiter behandelt.

Bei diesem Verfahren, welches ursprünglich für den Lepidolith angegeben wurde, bleibt meistens ein nicht unbeträchtlicher Theil des Minerals unaufgeschlossen, und obwohl man durch sehr feines Pulvern und lange genug dauerndes Erhitzen den hierdurch veranlassten Verlust vermindern kann, so hat man doch unvermeidlich, grosse Massen auszulaugen, da die Menge des Kalkes, welcher dem Mineral zugesetzt wurde, mindestens das 3,5fache desselben beträgt. Man erhält so, wenn man die Auswaschung nur einigermaassen vollständig vornehmen will, eine beträchtliche Menge zum Theil sehr verdünnter Lösungen, die zur weiteren Behandlung concentrirt werden müssen. Von ähnlichen Uebelständen sind die anderen Methoden die Lithionglimmer aufzuschliessen begleitet, wie das Glühen mit entwässertem Eisenvitriol oder Gyps. Diess gilt auch von der Methode, welche O. D. Allen angegeben hat*). Bei derselben wird ein Gemenge von einen Theil Lepidolith und vier Theilen Aetzkalk mit der zum Löschen desselben erforderlichen Menge Wasser übergossen, nachdem hierzu vorher so viel Salzsäure gesetzt wurde als nothwendig ist, um 0,6 bis 0,7 dieses Kalkes in Calciumchlorid umzuwandeln. Beim Glühen des so erhaltenen sehr innigen Gemenges wird das Mineral wohl ohne Zweifel vollständiger aufgeschlossen als bei der Anwendung von Kalk allein, aber es findet doch auch hier der Uebelstand statt, dass die Masse, die doch sorgfältig ausgewaschen werden muss, bedeutend vermehrt wurde, auch erhöht die Anwendung von gepulvertem Aetzkalk die Kosten nicht unbeträchtlich. Die weitere ziemlich umständliche Behandlung der Masse, wie Allen sie angiebt, nämlich das Fällen des Kalkes mit Schwefelsäure, Abdampfen, Glühen des Rückstandes, das abermalige Auflösen desselben, Fällen mit kohlensaurem Ammoniak etc. und Glühen der Masse könnte übrigens

*) Dies. Journ. LXXXVII, 480.

durch einfaches Fällen der nicht zu weit abgedampften ersten Lösung mit kohlensaurem Natron sehr vereinfacht werden. Die übrigen sonst noch vorgeschlagenen Verfahren, welche sich auf die Anwendung von Bleioxyd oder von Baryt gründen, unterliegen sämmtlich den angegebenen Mängeln und sind überdiess kostspieliger und umständlicher.

Die Behandlung mit Schwefelsäure, wie sie zuerst von C. G. Gmelin angegeben wurde, ist hauptsächlich wegen der Wahl der Gefässe mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass sie wohl niemals mit grösseren Mengen ausgeführt wurde. Durch die im Junihefte von Dingler's polytechnischem Journal (Bd. CLXXII, 1864) angegebene Abänderung dieses Verfahrens von Lehmann, werden die Uebelstände, welche hierbei durch den Mangel geeigneter Gefässe herbeigeführt werden, zwar umgangen, das weitere Verfahren aber wie es Reichardt (l. c.) vorschlägt, ist so umständlich und kostspielig, dass es wohl schwerlich Anwendung im Grossen finden wird.

Bei weitem das Vortheilhafteste wäre es allerdings, das Mineral durch eine geeignete Säure direct aufzuschliessen, indem dadurch alle Nachtheile wegfielen, welche den anderen Methoden, vorzüglich wegen der dabei nothwendigen Behandlung zu grosser Massen, anhängen. Die Salzsäure würde in diesem Falle die grössten Vortheile darbieten, sie greift aber selbst beim Kochen diese Mineralien nur äusserst wenig an. Ich habe mich zwar überzeugt, dass schon verdünnte Salzsäure auf die beiden genannten Glimmer einwirkt, wenn man sie in verschlossenen Glasröhren einer Temperatur von 100—106° C. aussetzt. Allein hieraus lässt sich kein Vortheil für die Bearbeitung der Glimmer im Grossen ziehen, so nützlich dieses Verhalten für die qualitative Analyse derselben und auch in anderer Beziehung ist. Die von dem hierbei bleibenden Rückstande, der grösstentheils aus Kieselsäure besteht, abfiltrirte Lösung zeigt nämlich im Spectrum die Natrium- und die Lithiumlinien sehr stark, die Kaliumreaction etwas schwächer; der daraus mit Kaliumplatinchlorid erhaltene Niederschlag aber zeigt unmittelbar die Rubidium-, Cäsium- und Thalliumreaction sehr schön. Man kann daher auf diese Weise mit

einigen Grammen dieser Mineralien alle darin enthaltenen Alkalimetalle und auch die des Thalliums in der Vorlesung nachweisen. Die Mehrzahl der Lithionglimmer dürfte sich auf ähnliche Art verhalten.

Nach diesen Betrachtungen lag es wohl nahe für die fabrikmässige Aufschliessung der Glimmer im Grossen die in so vieler Hinsicht wichtige, aber in ihrer ganzen Bedeutung noch nicht gewürdigte Beobachtung zu benutzen, welche v. Kobell schon vor nahezu 40 Jahren*) gemacht hat, der zufolge fast alle dem Granate in seiner chemischen Zusammensetzung nahe stehenden Silicate die Eigenschaft besitzen, sich durch Salzsäure mehr oder weniger vollständig aufschliessen zu lassen, nachdem sie geschmolzen, oder einige derselben, insbesondere die weniger Thonerde enthaltenden, wenn sie auch nur längere Zeit einer angemessenen Glühhitze ausgesetzt wurden.

Damour hat beobachtet, dass auch das natürliche krystallisirte Thonerdehydrat HO, Al_2O_3, der Diaspor aus Sibirien, der von Säuren nicht angegriffen wird, sich in kochender concentrirter Schwefelsäure vollständig löst, nachdem durch Glühen desselben sein Wasser entfernt wurde, während die Hydrate aller anderen ähnlich zusammengesetzten Oxyde, ja selbst das nicht krystallisirte Hydrat der Thonerde gerade ein entgegengesetztes Verhalten zeigen**).

Regnault hat bei seiner Untersuchung des Lepidoliths aus Mähren und eines braunen Lithionglimmers von unbekanntem Fundorte diese Mineralien nach dem Schmelzen mit Salzsäure aufgeschlossen, ohne jedoch anzugeben, ob diess vollständig erfolgte***).

W. Stein giebt hingegen in seiner lehrreichen Arbeit über den Lithionglimmer von der Peterszeche in Zinnwald geradezu an, dass derselbe nach dem Schmelzen, von Salzsäure und Schwefelsäure leicht angegriffen, jedoch hierbei nicht vollständig zersetzt wird.

---

*) Kastner's Archiv, Bd. V, p. 164, Bd. VIII, p. 447 und Bd. X, p. 15.

**) Ann. de Chim. et de Phys. III. S. XVI, 324, 1846.

***) Ann. des mines III. S. XIV, 151, 1838.

Einige Glimmerarten, wie der von Schafhäutl untersuchte „Chromglimmer“*), werden schon vor dem Glühen durch Salzsäure theilweise aufgeschlossen, und diess geht bei letzterem nicht weiter, wenn er auch geglüht wurde. Die zurückbleibende Kieselsäure enthielt in beiden Fällen noch über 8 p.C. Thonerde, Eisenoxyd etc.

Rammelsberg endlich hat für die Turmaline und Glimmer nachgewiesen, dass dieselben nach dem Schmelzen durch Flusssäure vollständig aufgeschlossen werden, und benutzte auch dieses Verhalten bei der Analyse dieser Mineralien. Er giebt auch an, dass mehrere Glimmer nach dem Schmelzen mit Salzsäure gelatiniren, zum Behufe der Analyse wurde aber dieses Verhalten weder von ihm, noch von den anderen Chemikern benutzt, die sich später mit der Untersuchung der Glimmer beschäftigten. Bei diesen sich widersprechenden Angaben schien es nicht überflüssig, diesen Gegenstand einer näheren Untersuchung zu unterziehen, was weiter unten geschehen wird.

Als ich versuchte, etwas grössere Mengen von geschmolzenem, nachher gepulverten und geschlämmten Lepidolith mit concentrirter Salzsäure aufzuschliessen, war ich überrascht zu sehen, wie energisch dieser Process vor sich geht. Die anfangs breiartige Masse erhitzt sich bald beträchtlich und wird durch die in Menge ausgeschiedene Kieselsäure nach und nach ganz fest. Die später anzuführenden Versuche zeigen, dass diese Aufschliessung wenigstens beim Lepidolith und beim Glimmer aus Zinnwald eine vollständige ist, jedoch nur unter der Bedingung, dass das geschmolzene Mineral in so fein vertheiltem Zustande angewendet wird als möglich, und dass man ein zu rasches Gelatiniren der Masse vermeidet, weil dadurch einzelne Theilchen des Minerals durch die sich um dieselben lagernde Kieselsäure der Einwirkung der Salzsäure entzogen werden.

Wenn es mehreren Chemikern nicht gelungen ist, die genannten Mineralien, nachdem sie geschmolzen wurden, mit Salzsäure vollkommen aufzuschliessen, so rührt diess

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI, 325.

nur daher, dass den obigen Bedingungen nicht in genügendem Grade entsprochen wurde.

Das von mir befolgte Verfahren, aus den Glimmern das Lithium als kohlensaures Salz und die anderen neuentdeckten Metalle zu gewinnen, ist nun folgendes.

Der Lepidolith, von dem vorläufig die Rede sein soll, wird zuerst geschmolzen, und zwar ohne allen Zusatz, worin eben das Wesentliche und Vortheilhafte dieser Methode liegt.

Derselbe schmilzt bei der Rothglühhitze unter beträchtlichem Aufschäumen; man muss daher die Masse im Tiegel öfters umrühren. Ist eine Partie gehörig geschmolzen, so nimmt man sie mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel und kühlt sie im Wasser rasch ab. Es kann dann sogleich eine neue Menge des Minerals eingetragen werden, ohne dass es nothwendig ist, den Tiegel aus dem Feuer zu heben. Am besten würde sich zu dieser Operation im Grossen ein Flammofen von der Einrichtung wie sie Kuhlmann zum Schmelzen des Wasserglases angegeben hat, eignen.

Die so erhaltene milchweisse, zum Theil ganz durchsichtige glasartige Masse, deren Dichte 2,375 beträgt, wird nun fein gepulvert und dann geschlämmt. Dieselbe giebt schon an das Schlämmwasser etwas von den darin enthaltenen Alkalien ab, aber so wenig, dass es sich nicht lohnt, den dadurch entstehenden Verlust zu beachten; man kann übrigens das zum Schlämmen gebrauchte Wasser bei den folgenden Operationen benutzen.

Die geschlämmte breiartige Masse wird nicht getrocknet, sondern derselben unmittelbar unter stetem Umrühren nach und nach die Hälfte der ganzen Menge der Salzsäure zugesetzt, die zur vollständigen Aufschliessung des Minerals nothwendig ist War der Brei zu dickflüssig, so wird er nach einiger Zeit ganz fest, was aus dem oben angegebenen Grunde vermieden werden muss; man setzt daher vorher noch eine genügende Menge Wasser zu. Nach 24 Stunden wird die Masse unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Kochen erhitzt, und dann der noch übrige Theil der Salzsäure zugesetzt. Nachdem diese durch mehrere Stunden

auf die Masse gewirkt hat, ist der grösste Theil der Kieselsäure abgeschieden, und zwar durch die längere Einwirkung der Säure mehr pulvrig als gelatinös.

Um zu sehen, ob die Menge der angewandten Salzsäure genügt, setzt man dem Filtrate von einer Probe der Masse einige Tropfen kohlensaures Natron zu; bewirken schon diese einen bleibenden Niederschlag, so ist zu wenig Salzsäure vorhanden, braucht man jedoch, um einen solchen zu erhalten, mehr davon, so wurde bereits die Säure im Ueberschusse zugesetzt. Für 1 Theil Lepidolith bedarf man ungefähr 2 Theile Salzsäure von 1,20 Dichte.

Zu der noch heissen Masse wird nun Salpetersäure zugesetzt, um das Eisen vollständig in Oxyd umzuwandeln. Hierzu kann man sich auch des unterchlorigsauren Natrons bedienen. Die nach der Behandlung mit Salzsäure ausgeschiedene Kieselsäure löst sich leicht in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, bis auf einen geringen Rückstand, der grösstentheils aus Quarz besteht, welcher dem Minerale beigemengt war; sie bildet daher ein nicht werthloses Nebenproduct bei diesem Processe.

Die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit ist durch die vorhergegangene Operation so weit verdünnt, dass aus derselben durch Zusatz von kohlensaurem Natron nur Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Manganoxydul etc. gefällt werden, während alles Lithium in Lösung bleibt. Hat man die Fällung bei kochender Flüssigkeit vorgenommen, so wird der grösste Theil der Oxyde daraus entfernt und dieselbe enthält nun fast nichts als die Chloride des Lithiums, Rubidiums, Cäsiums, Thalliums, Natriums, Kaliums, sehr wenig Kieselsäure und eine geringe Menge von schwefelsauren Salzen, welche von dem angewandten kohlensauren Natron und der Salzsäure herrühren. Diese Salze brauchen aber nicht entfernt zu werden, da sie auf die weiteren Operationen keinen störenden Einfluss üben.

Zum Fällen der Thonerde etc. wendet man, wie sich von selbst versteht, nicht viel mehr vom kohlensauren Natron an als eben hierzu nothwendig ist.

Das alkalisch reagirende Filtrat wird in einem eisernen Gefässe eingedampft, wobei sich noch etwas kohlensaure

Magnesia, kohlensaures Manganoxydul etc. abscheiden, nach deren Entfernung man die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach sauer macht, und dann von einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid in Wasser etwas mehr zusetzt, als nach einer vorläufig gemachten Bestimmung nothwendig ist, um alles Rubidium, Cäsium und Thallium in die entsprechenden Platinverbindungen zu verwandeln. Die vorläufige Bestimmung der Menge der zuzusetzenden Kaliumplatinchloridlösung muss jedoch mit Platinchlorid geschehen, da die Abscheidung der letzten Portionen des Rubidiums durch Kaliumplatinchlorid nur langsam und schwierig erfolgt. Je mehr nämlich eine Flüssigkeit Kaliumchlorid enthält, desto weniger ist Kaliumplatinchlorid darin löslich, so dass eine ganz concentrirte Lösung von Kaliumchlorid nur Spuren der Platinverbindung zu lösen vermag. Es lässt sich daher das Kaliumplatinchlorid aus seiner Lösung in Wasser fast gänzlich fällen, wenn man eine genügende Menge von Kaliumchlorid zusetzt und dieselbe dann so weit abdampft, bis dieses heraus zu krystallisiren beginnt.

Da nun der Gehalt der obigen Lösung an Kaliumchlorid in dem Maasse wächst, als sich Rubidium etc. durch das zugesetzte Kaliumplatinchlorid ausgeschieden hat, so geschieht es, dass sich neben dem Rubidium- etc. Platinchlorid zugleich auch Kaliumplatinchlorid auszuscheiden beginnt, so dass die Flüssigkeit noch Rubidium enthält, während doch schon neben dem Rubidiumplatinchlorid auch Kaliumplatinchlorid herausfällt. Man muss daher die kalt gesättigte Kaliumplatinchloridlösung zu der vorher erhitzten Flüssigkeit hinzusetzen und sie dann bis zum Herauskrystallisiren des Kaliumchlorids eindampfen. Hierbei wird das sich ausscheidende Kaliumplatinchlorid nach und nach in Rubidiumplatinchlorid umgesetzt, und man gelangt so zu einer möglichst vollständigen Abscheidung des Rubidiums etc.

Indessen muss man immer noch die Flüssigkeit auf Rubidium mittelst des Spectralapparats untersuchen, und wenn sie davon noch enthält, eine neue Abdampfung unter Zusatz von etwas Kaliumplatinchloridlösung vornehmen. Obwohl, wie man sieht, die vollständige Abscheidung der genannten

Metalle durch dieses Salz, welches hierzu zuerst von Lefebvre vorgeschlagen wurde*), mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, so ist, wie ich glaube, dieselbe doch der fractionirten Fällung mit Platinchlorid weit vorzuziehen, weil die Arbeit damit doch noch eine geringere ist, und man mit einer weit kleineren Menge von Platin ausreicht.

Das durch die vorhergehenden Operationen abgeschiedene Gemenge von Rubidium-, Cäsium- und Thalliumplatinchlorid wird nun abgesondert und für sich weiter behandelt.

Aus dem Filtrate erhält man das überschüssig zugesetzte Platin am besten durch Schwefelammonium. Es ist diess Verfahren der Anwendung des Zinks oder des Traubenzuckers bei weitem vorzuziehen.

Aus der vom Platinsulfid getrennten Flüssigkeit ist endlich noch das Lithium zu gewinnen. Diess geschieht, indem man dieselbe concentrirt und das Lithion als kohlensaures Salz mit kohlensaurem Natron fällt. Hat man hierbei vorher das Natrium- und Kaliumchlorid durch Heraus-krystallisiren grösstentheils entfernt und das Ammoniak durch Zusatz von Aetznatron vertrieben, so kann man die Mutterlauge, aus der das Lithion gefällt wurde, und die immer noch etwas Lithion und einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron enthält, wieder bei der nächsten Operation verwenden.

Hinsichtlich der Bearbeitung des Glimmers von Zinnwald gilt was vom Lepidolith angeführt wurde, da beide Mineralien, im Ganzen genommen, dasselbe Verhalten zeigen. Der Glimmer schmilzt jedoch leichter, schäumt dabei weniger auf als der Lepidolith und giebt eine dunkelgrüne glasartige Masse, deren Dichte 2,27 beträgt. Da derselbe weit mehr Eisen enthält als der Lepidolith, so ist es vortheilhafter, die Oxydation desselben mit unterchlorigsaurem Natron als mit Salpetersäure zu bewirken. Die weitere Behandlung bleibt ganz dieselbe.

Das hier angegebene Verfahren zur Gewinnung des Lithions etc. aus den genannten Lithionglimmern, welches sich wohl ohne Anstand auch auf alle anderen Glimmer

*) Dies. Journ. LXXXVIII, 84.

dieser Art anwenden lassen wird, bietet demnach den Vortheil, dass es, ohne complicirter zu sein als das von Fuchs angegebene, gestattet, weit grössere Quantitäten des Minerals auf einmal in Arbeit zu nehmen, indem man dasselbe nicht mit anderen Körpern zu mengen braucht, um es aufzuschliessen. Die auszuwaschenden Massen sind daher geringer, und folglich ist auch die Menge der abzudampfenden Flüssigkeit eine bei weitem nicht so grosse als bei jedem anderen Verfahren.

Das Schmelzen der genannten Mineralien geht überdiess rascher vor sich und bedarf weniger Brennmaterial als das anhaltende Glühen des Gemenges derselben mit den sonst zum Aufschliessen dienenden Substanzen. Die Aufschliessung ist ferner eine vollständige und daher sowohl aus diesem Grunde, als auch weil man die geringeren Massen besser auswaschen kann, die Ausbeute eine grössere.

Jedenfalls finden sich in einer Sodafabrik alle Bedingungen zur vortheilhaften Bearbeitung der Lithionglimmer vereinigt, theils weil die Nebenproducte wieder in diese Fabrikation zurückkehren, oder anderweitige Verwendung finden, wie die Thonerde und die lösliche Kieselsäure, deren Gewicht nahezu die Hälfte von dem des verarbeiteten Materials beträgt, hauptsächlich aber, weil Salzsäure und kohlensaures Natron die einzigen Materialien sind, die bei dem angegebenen Verfahren gebraucht werden, wenn man nur die Gewinnung des Lithions, nicht aber auch die weitere Bearbeitung der hierbei bleibenden Mutterlaugen auf Rubidium etc. beabsichtigt.

Diess dürfte auch für Sodafabriken das zweckmässigste sein, weil die Operationen, welche zur Gewinnung des Rubidiums etc. nothwendig sind, obwohl an sich sehr einfach, doch nicht mehr gut in den Betrieb einer Sodafabrik passen. Für diesen Fall wäre es am geeignetsten, zuerst das Lithion durch kohlensaures Natron von den Chloriden des Rubidiums etc. abzuscheiden, dann die von dem kohlensauren Lithion getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure zu sättigen, das Kochsalz durch Abdampfen, so weit diess ohne Verlust von Rubidiumchlorid geschehen kann, zu entfernen und die noch etwas lithionhaltige Mutterlauge, zur Trockenheit ein-

gedampft, als ein vorzügliches Rohmaterial zur Gewinnung des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in den Handel zu bringen.

Die weiter unten folgenden Zahlen zeigen, dass eine Fabrik, die nur 1000 Ctr. Lepidolith im Jahre verarbeitet, ungefähr 78 Ctr. kohlensaures Lithion erhalten kann; die Mutterlauge giebt dann 6,5 Ctr cäsiumhaltiges Rubidiumchlorid und 6 Pfd. Thallium. Die gleiche Quantität Glimmer von der Beschaffenheit des hier untersuchten giebt eine Ausbeute von 37 Ctr. kohlensaurem Lithion, 9 Ctr. Rubidiumchlorid, das reicher an Cäsium ist als das aus dem Lepidolith gewonnene und etwas mehr Thallium als der Lepidolith enthält.

Es wäre noch zu untersuchen, ob das angegebene Verfahren nicht dahin abgeändert werden könnte, dass statt des kohlensauren Natrons kohlensaures Kali in Anwendung gebracht würde. Hierdurch liessen sich die ungefähr 12 p.C. von kohlensaurem Kali, welche dem Kaliumgehalte der Lithionglimmer entsprechen, in Form von 13 p.C. Kaliumchlorid gewinnen, und vielleicht auch sonst noch einige Vortheile erreichen.

Es erübrigt nun noch, einige numerische Daten anzuführen, welche zur Bestätigung mehrerer im Vorhergehenden gemachten Angaben dienen sollen. Eine förmliche Analyse der beiden Glimmer, um etwa einen Beitrag zur Kenntniss der chemischen Constitution dieser Mineralien zu liefern, wurde hierbei vor der Hand nicht beabsichtigt. Ich glaube diess hier besonders hervorheben zu müssen, damit die Lücken, welche die vorliegende Arbeit lässt, nicht als unabsichtliche erscheinen und dadurch zu einen Vorwurf gegen dieselbe Veranlassung geben.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde eine grössere Menge der genannten Mineralien, als man gewöhnlich zu einer Analyse nimmt, nach dem hier mitgetheilten Verfahren quantitativ behandelt, sowohl um die darin in so geringer Menge vorkommenden Stoffe sicherer bestimmen, als auch um den Verlauf der ganzen Operation besser verfolgen zu können.

Quantitative Bestimmung des Lepidoliths.

Mit Salzsäure auf die angegebene Weise aufgeschlossen hinterlassen

37,884 Grm. geschmolzener und aufs feinste geschlämmter Lepidolith

20,133 „ eines vollkommen weissen Rückstandes, der beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron an dieses

19,866 „ Kieselsäure abgiebt. Die hierbei zurückbleibenden

0,267 „ bestehen aus 0,221 beigemengtem Quarz und nur aus 0,046 unaufgeschlossenem Mineral.

Der Gewichtsverlust beim Schmelzen beträgt 1,504 p.C.

Aus diesen Daten ergeben sich nun folgende Werthe:

100 Theile von ungeschmolzenem Lepidolith entsprechen
98,496 geschmolzenen und enthalten
51,386 Kieselsäure.

Hieraus und mit Berücksichtigung des im kohlensauren Natron unlöslichen aus Quarz und unaufgeschlossenem Mineral bestehenden Rückstandes ergiebt sich, dass

100 Theile des ungeschmolzenen Lepidoliths
97,802 Theilen des geschmolzenen und reinen, vollkommen aufgeschlossenen Minerals entsprechen, dass ferner
100 Theile von quarzfreiem Lepidolith beim Schmelzen
1,513 p.C. Verlust erleiden würden, und
51,746 Kieselsäure enthalten.

Nach Rammelsberg beträgt der Gehalt an Kieselsäure 51,70, nach der neuesten von Cooper im Laboratorium von Bunsen ausgeführten Analyse 50,32 p.C.*).

Nach Entfernung der Thonerde, des Kalkes etc. durch kohlensaures Natron, und nachdem das alkalische Filtrat mit Salzsäure wieder sauer gemacht worden war, wurde das Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium durch Platinchlorid gefällt und der Niederschlag auf die bekannte Art mit Wasser behandelt. Nach dieser ersten Reinigung wurde derselbe durch Wasserstoffgas bei niedriger Temperatur re

*) Dies. Journ. LXXXV, 125.

ducirt und das hinreichend verdünnte Filtrat nochmals mit Platinchlorid gefällt. Das so erhaltene, gut ausgewaschene Rubidiumplatinchlorid wog 0,6415 Grm. und das daraus erhaltene Rubidiumchlorid zeigte ausser den Cäsiumlinien nur noch sehr schwach die Linien von Lithium und Natrium.

Nimmt man wegen des geringen Cäsiumgehaltes an, dass das erhaltene Doppelchlorid reines Rubidiumplatinchlorid ist, so entsprechen demselben 0,536 p.C. von Rubidiumoxyd im ungeschmolzenen Mineral. Eine Chlorbestimmung des Gemenges der Chloride des Rubidiums und Cäsiums, um daraus den Gehalt desselben an jedem dieser Metalle zu berechnen, wurde nicht vorgenommen, da diess für den vorliegenden Zweck nicht nothwendig war und ich auf diesen Gegenstand bei einer anderen Gelegenheit zurückkomme. Bunsen fand (l. c.) den Gehalt an Rubidium- und Cäsiumoxyd = 0,24 p.C., also noch um etwas kleiner als die Hälfte der obigen Menge. Ich war leider nicht in der Lage, dem Grunde dieser bedeutenden Abweichung weiter nachzuforschen, auch verunglückte ein zweiter Versuch mit einer grösseren Menge von Lepidolith, der dem vorhergehenden hätte zur Controle dienen sollen. Da indess auch hinsichtlich des Lithiumgehaltes eine ähnliche Abweichung stattfindet und der Fluorgehalt, wie weiter unten gezeigt werden wird, ebenfalls nicht stimmt, so scheint eine wirkliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Lepidoliths, die bei diesem Minerale nicht befremden darf, die Ursache dieser Nichtübereinstimmung zu sein. Auch bei der fabrikmässigen Bearbeitung der Glimmer von einem Fundorte ergeben sich Differenzen im Gehalte an Alkalien. Ob der zum Aufschliessen verwendete Kalk hierauf nicht von Einfluss ist, wäre zu untersuchen. Allen hat (l. c.) aus dem Lepidolith von *Hebron* in *Maine* (N. A.) 1,64 p.C. Platindoppelchlorid erhalten, was mit der oben gefundenen Menge dieser Platinverbindung, nämlich 1,66, sehr nahe übereinstimmt. Der Lepidolith aus Amerika enthält jedoch mehr Cäsium als Rubidium, und zwar im Verhältniss wie 3 : 2.

Die obige Menge des Minerals gab 3,117 Grm. $3.LO,PO_5$, d. i. 1,209 Lithiumoxyd, was 3,19 p.C. dieses

Oxydes oder 1,476 p.C. Lithium für den ungeschmolzenen Lepidolith entspricht. Bei einer zweiten Bestimmung ergaben sich für den geschmolzenen Lepidolith 1,66 p.C. Lithium, daher für das reine Mineral 1,64 p.C. Im Mittel enthält also der Lepidolith 1,56 p.C. Lithium.

Der von Cooper analysirte Lepidolith hingegen enthält 0,592 p.C. Lithium, d. i. 1,27 p.C. Lithiumoxyd, also nahe in demselben Verhältniss weniger wie vom Rubidium.

Der Fluorgehalt des geschmolzenen Lepidoliths wurde = 6,75 gefunden, daher beträgt der des reinen, geschmolzenen Minerals 6,8 p.C. und der des reinen nicht geschmolzenen 6,65. Aber auch diese Zahl ist noch um etwas zu klein, da beim Schmelzen des Minerals etwas Wasserstoffkieselfluor abweicht. Aus der Analyse von Cooper berechnet sich der Gehalt an Fluor nur zu 5,56.

Zum Behufe einer wenigstens beiläufigen Bestimmung des Thalliums wurde der durch Reduction der Platinverbindung von der ersten Fällung erhaltene Platinmohr, nach Entfernung des Rubidiumchlorids in Königswasser gelöst. Da diesem das ganze Thallium als Chlorür beigemengt ist, so bildet sich wieder Thalliumplatinchlorid, das sich sehr vollständig abscheidet, wenn die Lösung bis zur Verjagung der freien Säure abgedampft und die trockene Masse wieder in Wasser gelöst wird. Aus der obigen Menge des geschmolzenen Minerals wurden auf diese Weise 0,0023 Grm. $TlPtCl_3$ erhalten, welchen 0,006 p.C. Thallium entsprechen.

Für den technischen Zweck ist diese Art, das Thallium zu gewinnen, wohl die einfachste. Wie gross der Grad der Genauigkeit ist, der auf diese Weise erreicht werden kann, müssen spätere Versuche lehren. Eine Fehlerquelle ist jedenfalls die, dass es sehr schwer, wenn nicht ganz unmöglich ist, den Platinmohr vollkommen auszuwaschen. Auch im obigen Falle waren im Spectrum der Thalliumplatinverbindung auch noch die Rubidiumlinien, allerdings nur sehr schwach, sichtbar.

Quantitative Behandlung des Glimmers aus Zinnwald.

Dieser Glimmer wurde zu der folgenden Untersuchung in dem Zustande benutzt, wie er im Handel vorkommt, nämlich als ein aus dünnen Plättchen bestehendes, fast weisses, ziemlich grobes Pulver mit beigemengten Quarzkörnchen, die in der geschmolzenen dunkelgrünen Masse als eingesprengte weisse Punkte in ziemlicher Menge erscheinen.

Für den vorliegenden Zweck war es nicht nothwendig, ein reineres Material zu wählen, da es sich ja zunächst nur um die Ermittlung der Mengen handelte, in welchen das Lithium, Rubidium etc. in diesem Glimmer wie er eben vorkommt, enthalten sind, und da überdiess die angewandte Methode gestattet, die aus dieser Beimengung herrührenden Fehler zu eliminiren.

Bei der angegebenen Behandlung mit Salzsäure hinterlassen

55,55 Grm. von geschmolzenem Glimmer
30,188 „ Rückstand.

Wird dieser mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so lösen sich davon

25,538 Kieselsäure, und
4,65 Grm. bleiben ungelöst.

Dieser Rückstand von 4,65 Grm. besteht, wie weiter unten gezeigt werden wird, zum grössten Theil aus Quarz, der ursprünglich diesem Glimmer beigemengt ist, und einer sehr kleinen Menge von nicht aufgeschlossenem Mineral.

Die 55,55 Grm. geschmolzenen und verunreinigten Glimmers entsprechen daher

50,9 Grm. von reinem und geschmolzenem.

Durch das Schmelzen erleidet dieser Glimmer einen Gewichtsverlust von 0,727 p.C.*)

100 Thle. ungeschmolzenen Glimmers, welche 99,273 geschmolzenen unreinen entsprechen, enthalten daher

*) Lohmeyer giebt den Gewichtsverlust beim Schmelzen zu 0,22 p.C. an (Pogg. Ann. LXI, p. 844), was aber wegen ungenügender Erhitzung zu gering ist; Stein fand für denselben 0,43. Aus den weiter unten angegebenen Daten folgt, dass der Gewichtsverlust des reinen Minerals 0 779 beträgt.

45,639 Kieselsäure, und

8,31 Quarz, nebst dem Theil des Minerals, der bei der Behandlung mit Salzsäure nicht aufgeschlossen wurde.

90,963 Th. weder Quarz enthaltenden, noch unvollkommen aufgeschlossenen geschmolzenen Glimmers entsprechen daher 100 Th. von ungeschmolzenem und verunreinigten Glimmer.

Der Rückstand von 8,31 wurde mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und es ergab sich, dass derselbe

7,436 Kieselsäure enthielt, dass daher nur

0,874 p.C.

für die Basen und übrigen Bestandtheile des Minerals mit Ausnahme der Kieselsäure bleiben. Legt man den obigen Gehalt des Minerals an Kieselsäure zu Grunde, so berechnet sich mit diesem Verhältnisse die Menge des unaufgeschlossenen Minerals zu höchstens 1,61 p.C.

Aus diesen Daten lässt sich nun auch der Gewichtsverlust berechnen, welchen der reine Glimmer ohne Quarzbeimengung beim Schmelzen erlitten hätte. Da nämlich dieser Glimmer $8{,}31 - 1{,}61 = 6{,}7$ Quarz beigemengt enthält, so entsprechen 100 Th. des nicht geschmolzenen verunreinigten Glimmers 93,29 Thln. des reinen, nicht geschmolzenen.

Da aber der unreine Glimmer durch das Schmelzen 0,727 p.C. verliert, so würde der Verlust, welchen der quarzfreie Glimmer hierbei erleidet, 0,78 p.C. betragen.

Der quarzfreie Glimmer enthält demnach

49,782 p.C. Kieselsäure.

Stein fand darin 48,65, Rammelsberg 46,52 p.C.

Nach Entfernung der Basen mit kohlensaurem Natron wurden aus dem Filtrate mit Platinchlorid 1,361 Grm. von den mit aller Vorsicht gereinigten Platindoppelchloriden erhalten. Diesen entsprechen, für das unreine geschmolzene Mineral 0,437 Rubidiumoxyd, das etwas Cäsium enthält, also in Procenten 0,78, was für das reine Mineral 0,83 Rubidiumoxyd oder 0,75 Rubidium giebt.

Ein Versuch, der mit 21 Pfund (11,76 Kilogr.) geschmolzenen Glimmers angestellt wurde, gab 104,75 Grm. sehr *reines, nur* cäsiumhaltiges Rubidiumchlorid. Nimmt man an,

dass bei dieser Bearbeitung 10 p.C. an beigemengter Kieselsäure und unaufgeschlossenem Minerale zurückblieben, so beträgt die Menge des erhaltenen Rubidiumchlorids 0,986 p.C. oder 0,694 Rubidium, was mit dem obigen Resultate gut übereinstimmt.

Aus der von 55,55 Grm. Glimmer herrührenden Lösung wurden ferner erhalten 2,371 Grm. $3LiO,PO_5$, was auf das reine Mineral berechnet 0,814 p.C. Lithium giebt. Eine zweite Bestimmung ergab 0,61 p.C. Lithium für das unreine geschmolzene Mineral, daher für das reine nicht geschmolzene 0,65 p.C. oder im Mittel 0,73 p.C. Lithium, also um 0,17 mehr als Rammelsberg in dem von ihm untersuchten Glimmer aus Zinnwald gefunden hat.

Mit einer Menge von 2,07 des geschmolzenen Minerals wurde das Fluor bestimmt und 0,283 Fluorcalcium erhalten; diess giebt für das reine ungeschmolzene Mineral 7,26 p.C. Fluor. Rammmelsberg fand darin 7,47 Fluor; da aber die obige Bestimmung sich auf das geschmolzene Mineral bezieht, so ergiebt sich, dass der Gehalt des von mir verwendeten Glimmers an Fluor etwas grösser ist als der des von Rammelsberg untersuchten.

Die 55,55 Grm. geschmolzenen Glimmers gaben endlich auf die oben angegebene Weise behandelt 0,0071 Thalliumplatinchlorid, welchen 0,0035 Thallium, d. i. 0,0065 p.C. dieses Metalles im reinen Minerale entsprechen.

Der von den 21 Pfund Glimmer erhaltene Platinmohr gab 1,18 Thalliumplatinchlorid, das ist 0,58 Thallium oder im reinen Minerale 0,005 p.C., eine Zahl, die jedenfalls zu klein ist, weil die Platinlösung noch Thallium enthielt. Aus der Platinverbindung gewinnt man das Thallium leicht, wenigstens zum grössten Theil, indem man dieselbe mit fein granulirtem Zink kocht, vorher aber dem Wasser einige Tropfen Salzsäure zusetzt. Die Reduction des Thalliums und des Platins erfolgt nach kurzer Zeit vollständig. Man löst nun das überschüssig angewendete Zink durch Salzsäure und entfernt das Zinkchlorid durch Auswaschen. Hiebei findet kein Verlust von Thallium statt, wie man sich durch eine Spectralbeobachtung überzeugen kann. Kocht man nun das zurückbleibende Gemenge von Thallium und

Platin mit Salpetersäure, so wird der grösste Theil des Thalliums gelöst, während eine geringe Menge desselben auch durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure davon nicht getrennt werden kann. Diese kleine Menge von Thallium bleibt aber beim Auflösen des Platins als Thalliumplatinchlorid zurück und wird so wieder gewonnen.

Schliesslich sei nur noch bemerkt, dass für den eigentlichen Zweck der vorliegenden Abhandlung es wohl nicht nothwendig war, auf so viele Details der Analyse der hier behandelten Glimmer einzugehen, wie diess eben geschehen ist. Es hätte die Bestimmung des Lithiums, des Rubidiums mit dem beigemengten Cäsium und die des Thalliums genügt.

Ich wollte jedoch die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne zu zeigen, dass die hier mitgetheilte Methode der Aufschliessung der Glimmer nicht blos für die Bearbeitung derselben im Grossen die vortheilhafteste ist, sondern dass sie, wie ich glaube, auch für die so überaus schwierige Analyse derselben vor den anderen bisher befolgten den Vorzug verdient. Es ist hier nicht der geeignete Ort, näher auf diesen Gegenstand einzugehen, es dürfte jedoch genügen, hervorzuheben, dass es nach dieser Methode möglich ist, den wahren Gehalt der Glimmer an Kieselsäure richtig zu bestimmen und sich davon unabhängig zu machen, ob dieselben Quarz oder auch andere Mineralien beigemengt enthalten, wenn die letzteren nur beim Schmelzen nicht eine ähnliche Veränderung erleiden wie der Glimmer, so wie auch davon, dass ein Theil des Minerals durch zufällige Umstände der Einwirkung der Salzsäure entgangen sein kann. Dass die Kieselsäure, welche von der Salzsäure ausgeschieden wurde und dem Minerale als Bestandtheil angehörte, bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron nicht vollständig gelöst werde, wie diess H. Rose bei mehreren titanhaltigen Mineralien beobachtet hat, ist hier wohl nicht zu besorgen.

Indess bleiben noch manche Schwierigkeiten hinsichtlich der Bestimmung mehrerer Bestandtheile der Glimmer

übrig, deren Bestätigung eine Anzahl zeitraubender Untersuchungen erfordert, die mich noch beschäftigen und bei welchen mich Herr Adjunct Weselsky und Herr Priwoznik thätigst unterstützen, wie sie diess auch schon bei den vorhergehenden gethan haben.

L.

Extractum carnis.

Von

J. v. Liebig.

Seit meinen Untersuchungen über das Fleisch im Jahr 1847 (Ann. d. Chemie LXII, im Auszuge dies. Journ. XLIII, 281) habe ich mich fortwährend bemüht, in Ländern, wo das Rindfleisch einen niedrigeren Preis hat als bei uns, die Fabrikation von Fleischextract nach der von mir beschriebenen Methode zu veranlassen.

Seit der Einführung dieses Fleischextracts (welches nicht mit dem sog. Consommé oder den Bouillontafeln verwechselt werden darf) in die bayerische Pharmacopöe hat sich in der That dessen grosse Wirksamkeit in Fällen von gestörter Ernährung, Verdauung und körperlicher Schwäche bewährt, und es genügt vielleicht, um einen Begriff von dem ausgedehnten Gebrauche des Fleischextracts als Arzneimittel zu geben, wenn ich hier anführe, dass in der hiesigen Hofapotheke jährlich nahe an 5000 Pfund Rindfleisch für diesen Zweck verwendet werden. Bemerkenswerth dürfte es sein, dass ein grosser Theil des Fleischextracts in den bayerischen Apotheken im Handverkauf, d. h. ohne ärztliche Vorschrift verbraucht wird, ein unzweideutiges Zeichen, dass es zu einem Hausmittel geworden ist, zu welchem die Personen, welche die wohlthätigen Wirkungen des Fleischextracts in der Form von Arznei erfahren haben, bei ähnlichen Gesundheitsstörungen von selbst zurückkehren; es sind diess oft ganz arme Leute, welche am wenigsten geneigt sind, Geld

für Arzneien auszugeben, und die der hohe Preis desselben (1 fl. 12 kr. für die Unze) nicht zurückschreckt.

In den Hospitälern und Krankenhäusern, in welchen bekanntlich nur allzu oft die darin bereitete gute Fleischbrühe von den Krankenwärtern und Assistenten in Beschlag genommen wird, wird der ordinirende Arzt durch den Fleischextract in den Stand gesetzt, seinen Patienten eine ganz fettfreie Fleischbrühe von jeder ihm beliebigen Stärke zu geben.

Parmentier und Proust haben vor vielen Jahren schon den Fleischextract zur Anwendung in der französischen Armee angelegentlichst empfohlen. „Im Gefolge eines Truppencorps", sagt Parmentier, „bietet der Fleischextract dem schwer verwundeten Soldaten ein Stärkungsmittel, welches mit etwas Wein seine durch grossen Blutverlust geschwächten Kräfte augenblicklich hebt und ihn in den Stand setzt, den Transport ins nächste Feldspital zu ertragen."

„Es giebt keine glücklichere Anwendung, die sich erdenken liesse", sagt Proust. „Welche kräftigendere Arznei, welche mächtiger wirkende Penacée als eine Dosis des echten Fleischextracts aufgelöst in einem Glase edlen Weins! Die ausgesuchten Leckerbissen der Gastronomie sind alle für die verwöhnten Kinder des Reichthums! Sollten wir denn nichts in unseren Feldlazarethen haben für den Unglücklichen, den sein Geschick verurtheilt, für uns die Schrecken eines langen Todeskampfes im Schnee und im Koth der Sümpfe zu erdulden?"

Ein Pfund Fleischextract genügt, um für 128 Mann Soldaten im Felde, mit Brodschnitten, Kartoffeln und etwas Salz gekocht, eine Fleischsuppe herzustellen, wie sie von gleicher Stärke in den besten Hotels nicht erhalten wird. Kaffee und Thee, obwohl an sich werthvoll, sind doch zuletzt nur als unvollkommene Ersatzmittel des Fleischextractes anzusehen. In Festungen und in der Marine, wo die Mannschaft auf gesalzenes und geräuchertes Fleisch angewiesen ist, ist der Fleischextract das einzige Mittel, um die wichtigen Bestandtheile, welche dem Fleisch beim Einsalzen entzogen werden, *zu ersetzen*, und diesem das vollständige Ernährungsver-

mögen des frischen Fleisches wieder zu geben; ebenso würde die Anwendung des Fleischextractes für Reisende und ganz besonders für Haushaltungen auf dem Lande sowohl wie in Städten, im Besonderen in Deutschland, wo man die Suppen nicht entbehren mag, von höchster Bedeutung sein; man würde in Deutschland das Fleisch sehr viel häufiger und zweckmässiger gebraten essen und die Suppe aus Fleischextract bereiten, wenn sich allem diesem nicht der hohe Preis desselben als eine, bei uns kaum zu überwindende Schwierigkeit entgegenstellte.

Die Einführung des Fleischextracts zur Hälfte oder zu einem Drittel des gegenwärtigen Preises in Europa aus Ländern, wo das Fleisch kaum einen Werth hat, würde für die europäischen Bevölkerungen als ein wahrer Segen anzusehen sein. Ich hatte in Podolien, Buenos-Ayres und Australien die Aufmerksamkeit sehr eindringlich auf die Fabrikation von Fleischextract gelenkt und war stets bereit, Personen, die sich geneigt dazu zeigten, mit der Methode der Darstellung bekannt zu machen und mit meinem Rathe zu unterstützen; meine Bemühungen sind 15 Jahre ohne Erfolg geblieben, bis endlich vor 2 Jahren sich eine sicherere Aussicht darbot, meine Wünsche zu verwirklichen. Im Frühling 1862 empfing ich den Besuch eines Herrn Giebert aus Hamburg, eines Ingenieurs, welcher mit Strassen- und anderen Bauten beschäftigt viele Jahre in Südamerika und unter andern auch in Uruguay zugebracht hatte, wo Hunderttausende von Ochsen und Schaafen lediglich der Häute und des Fettes wegen geschlachtet werden; er erzählte mir, wie peinlich für ihn im Rückblick auf Europa immer die Empfindung beim Wahrnehmen der Vergeudung des Fleisches dieser Thiere gewesen wäre, von dem nur der allerkleinste Theil zum Einsalzen verwendet und das übrige meistens in die Flüsse geworfen wird, und dass stets der lebhafteste Wunsch in ihm thätig gewesen wäre, dieses Fleisch auf eine nützliche Weise zu verwerthen. Da seien ihm meine chemischen Briefe zu Gesicht gekommen, worin der Fleischextract beschrieben sei; er sei darum nach München gereist und entschlossen, wenn er die Fabrikation desselben erlernen könne, nach Südamerika zurückzukehren, um dort eine Anstalt

zu dessen Gewinnung zu gründen. Die Wahrscheinlichkeit, den Stein wieder einmal vergeblich wälzen zu müssen, hielt mich nicht ab, mich mit Herrn Giebert angelegentlich zu beschäftigen und ihn mit Allem bekannt zu machen, worauf es bei der Fleischextractbereitung ankomme; er war in Beziehung auf die praktische Erlernung des Verfahrens an den besten Ort gekommen, da sich wohl kaum anderwärts eine bessere Gelegenheit dazu, als wie in der hiesigen Hofapotheke darbot, wo wöchentlich Fleischextract bereitet wird; ich empfahl Herrn Giebert dem Vorstand derselben, meinem Freunde Herrn Prof. Dr. Pettenkofer, welcher bereitwilligst Herrn Giebert den Zutritt zu dem Laboratorium der Hofapotheke gestattete und ihn mit allem Detail des Verfahrens auf das Eingehendste bekannt machte. Es war Herrn Giebert Ernst mit seinem Vorhaben; er kehrte im Sommer 1863 nach Uruguay zurück, aber es dauerte beinahe ein Jahr, ehe er, mit den in Berlin angefertigten Apparaten, bei den vielen Schwierigkeiten, die sich dort der Aufstellung derselben, überhaupt der Einrichtung und Einführung einer neuen Sache entgegenstellten, so weit war, um die Fabrikation beginnen zu können. Ich habe kaum jemals eine grössere Freude empfunden, als die, welche mir ein Brief von ihm vor einem Monat gewährte, worin er mir die Anzeige machte, dass das erste Product seiner Fabrikation von Fleischextract nach Europa von ihm abgesendet worden sei.

Herr Giebert hatte mir den Wunsch ausgedrückt, seinen Fleischextract mit meinem Namen bezeichnen zu dürfen, da er ja nach meiner Methode bereitet sei; ich gestand ihm diess zu, bemerkte aber dabei, dass wenn sein Product die kleinste Spur Fett (wodurch es eine ranzige Beschaffenheit annimmt) oder vorwaltende Leimsubstanz wie die üblichen Suppentafeln oder das Consommé (wodurch es zum Schimmeln geneigt wird und die dem echten Extract zukommende Unveränderlichkeit in hohen Temperaturen und in feuchter Luft verliert)*) enthielte, dass ich dann der Erste sein würde,

*) Ueber die Unveränderlichkeit des Fleischextracts in den ungünstigsten Verhältnissen, in feuchten kalten Kellerräumen und in feuchter warmer Luft, liegen eine Menge Thatsachen vor; wenn das

die Untauglichkeit desselben öffentlich zu signalisiren. Dagegen versprachen wir ihm, Herr Prof. Dr. Pettenkofer und ich, wenn er seine ganze Ausbeute an Fleischextract (er rechnet monatlich auf 5-6000 Pf.) nach München schicken wolle, so erböten wir uns, ohne irgend eine Vergütung jede seiner Sendungen einer Analyse zu unterwerfen und im Fall sie den Anforderungen der Wissenschaft entspreche die Echtheit zu bezeugen, *unter der Bedingung, dass er das Pfund Fleischextract zu einem Drittel des gegenwärtigen Preises in Europa und nicht höher in den Handel bringen werde.* Zur Unterstützung einer Geldspeculation würden wir unsere Namen nicht herleihen. Dieser Vorschlag sollte sich natürlich nur auf die erste Zeit der Einführung des Fleischextracts in Europa beziehen, da man annehmen kann, dass wenn das Publikum einmal mit den Kennzeichen des echten Fleischextracts bekannt ist, dass es um sein eignes Urtheil zu bilden der Versicherung des Chemikers nicht mehr bedarf.

Die erste Probe von etwa 80 Pfd. Ochsenfleischextract und von 30 Pfd. Schaaffleischextract ist vor einigen Tagen in München angekommen, und wir haben die grosse Befriedigung, sagen zu können, dass beide Producte in ihrer Qualität, wie von dem Fleische halbwilder Ochsen und Schaafe zu erwarten war, vortrefflich ausgefallen ist. Wir hoffen, dass die andere Bedingung, an die wir unsere Empfehlung knüpfen wollen, nämlich der Preis (ein Drittel des gegenwärtigen Preises in Europa) ebenfalls unseren Erwartungen entsprechen wird.

Product rein ist, so ist es durchaus nicht zum Schimmeln geneigt, und ich habe Proben vor mir aus der Hofapotheke und von Herrn Hauptmann Friedel (von der Sanitätscompagnie), welche 8 und 15 Jahr alt mit einem losen Kork und Papier verschlossen aufbewahrt wurden, an denen sich kein Zeichen einer nachtheiligen Veränderung wahrnehmen lässt.

LI.

Ueber einige Platinbasen.

Von

J. G. Gentele.

Ohne mich gegenwärtig über die Gründe zu verbreiten, welche es wahrscheinlich machen dass, wie das Anilin das Amid des Phenyl-Alkohols $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, HO$, das Pyridin das Amid des Alkohols $C(C_4H)_2 + COH, HO$, das Picolin das Methylamin desselben Alkohols $C(C_4H)_2 + CNHC_2H_3, H$ sein wird, bemerke ich nur, dass die Deutung der theoretischen Zusammensetzung der durch Kochen der gewöhnlichen Platinchloriddoppelsalze derivirenden Platinbasen, jedenfalls eine unrichtige ist, so wie sie von Anderson (Ann. Chem. Pharm. XCVI, 199) und darauf von Würtz (Ann. Chim. et Phys. XLV, 369; Liebig u. Kopp's Jahresber. für 1855 p. 553) versucht worden ist. Was ich hinsichtlich der einen Verbindung anführe, kann für die übrigen der Art gelten.

Nach Anderson ist das Product der Zersetzung des Platinchloriddoppelsalzes vom Pyridin Platinopyridin, $C_{10}H_3PtN, 2HCl$, und es wäre entstanden nach der Gleichung $C_{10}H_5N, HCl, PtCl_2 = C_{10}H_3PtN, 2HCl + HCl$. Nach dieser Formel müsste die Base, welche sich mit 2HCl verbindet, auch mit Sauerstoffsäuren Salze geben, welche 2 At. Säure enthalten; diess ist aber nicht der Fall, weil die Base nämlich jedenfalls nicht 2HCl enthält.

Viel deutlicher wird ihre Zusammensetzung, wenn man dem Pyridin seine dem HAd homologe Formel $HNHC_{10}H_3$ giebt, worin $C_{10}H_3 = (C(C_4H)_2 + CH)$. Das salzsaure Pyridinplatinchlorid ist nun $H(NHC_{10}H_3)HCl + PtCl_2$. Die Bildung der neuen Base erfolgt nach der Gleichung:

$$H, NHC_{10}H_3 + HCl + PtCl_2 =$$
$$PtCl(NHC_{10}H_3), HCl \quad + HCl$$

hieraus ergiebt sich, dass die neue Base ein Substitutionsproduct von $PtCl_2$ ist, in welchem 1 Cl unter Bildung von

HCl auf Kosten des H in $HN(HC_{10}H_3)$ ausgetreten, und durch $NHC_{10}H_3$, entsprechend Ad ersetzt worden ist.

Wäre $PtCl(NHC_{10}H_3)$ eine salzsaure, und $+HCl$ eine zweifach salzsaure Basis, wie Anderson's Formel angiebt, so würden Alkalien dieselbe zersetzen. Sie entziehen aber wohl nur HCl, und lassen $(PtClNHC_{10}H_3)$. Dagegen zersetzen es Silbersalze. Da hierzu 2 Aeq. derselben nöthig sind und doch nur Salze mit 1 Aeq. Säure entstehen, wie das chromsaure Salz das Anderson untersucht hat, ausweisst, so sind die Sauerstoffsalze offenbar $PtONHC_{10}H_3$ + Sauerstoffsäure, das chromsaure Salz wird sein

$PtONHC_{10}H_3, CrO_3, HO$ anstatt

$C_{10}H_3PtN, HO, CrO_3$ wie Anderson angiebt. Diejenige Base aber, welche beim Kochen des Pyridinplatinchlorids mit einem Ueberschuss desselben entsteht, ist $PtNHC_{10}H_3$, Substitutionsproduct für PtCl oder PtO, also durch Reduction von $PtClNHC_{10}H_3$ entstanden, wo Cl ausgetreten ist.

Sollte es sich dagegen in der That zeigen, dass $PtCl(NHC_{10}H_3)$ durch schwefelsaures AgO nicht in $PtO(NHC_{10}H_3)SO_3, HO$ sondern in $Pt(NHC_{10}H_3)SO_3HO$ zersetzt wird, so ist daraus nur zu schliessen, dass bei diesen zweiten Zersetzungen auf irgend eine Weise Reduction der Base $PtONHC_{10}H_3$ zu $Pt(NHC_{10}H_3)$ Statt gefunden hat. So ist die Zersetzung des salzsauren Pyridinplatinchlorids mit Pyridin beim Kochen zu erklären, denn es kann aus $H,NHC_{10}H_3, HClPtCl_2 + HNHC_{10}H_3 = (PtClNHC_{10}H_3, HCl) + (H, NHC_{10}H_3, HCl)$ nichts anderes entstehen als die vorstehende Gleichung angiebt; allein Anderson hatte das Product eingedampft und mit Alkohol ausgekocht, welcher $Pt(NHC_{10}H_3)HCl$ aufnahm; aber wahrscheinlich hatte gerade dieser die Base $PtClNHC_{10}H_3$ reducirt, gerade so wie beim Kochen von $PtCl_2$ mit Alkohol dasselbe theilweise zu PtCl reducirt wird.

Bei den Formeln für diese Basen ist es also entfernt nicht nöthig, sich vorzustellen, dass Pt einen Theil des H in den Kohlenwasserstoffen selbst vertrete, und so wie es sich mit dem Pyridin verhält, so mit allen übrigen Verbindungen dieser Art. Immerhin können die Aminbasen des

Platins als Typus aufgestellt werden, auf welche Weise in Elementen, die sich mit 1 und 2 At. O oder Cl verbinden, wie Pt, Sn, C, S die Substitution des O oder Cl durch Ad oder NH(C—H) erfolgt, und nur aus diesem Grunde stelle ich hier die folgenden Verbindungen zusammen.

a) PtAd homolog mit CAd
b) PtAd, HCl
c) PtClAd
d) PtClAd, HCl
e) PtOAd COAd Harnstoff
f) PtAdCl, HCl + PtHAd
Geschichtete Verbindung
g) $PtAd_2$, 2HCl
h) PtClAd, HCl, HAd COAd. HCl, HAd.

b ist die gelbe Peyrone'sche Verbindung. Von dieser Base giebt es eine Sauerstoffsäure-Verbindung z. B. PtAd, NO_5, HO, welche durch HCl in PtAd, HCl und NO_5, HO zersetzt wird.

c ist die grüne Magnus'sche Verbindung: eine geschichtete Basis, wovon die eine Basis c, mit HCl verbunden, die andre Pt, HAd ist.

d. So wie PtClAd, HCl sich mit HAd zu PtClAd, HCl, HAd verbindet, so auch COAd.

(COCl + 2HAd) = (COAd, HAd, HCl).

g ist die Peyrone'sche Verbindung. Sie entwickelt mit Sauerstoffsäuren alles Chlor, oder giebt die Salze PtClAd, NO_5, HOHAd.

h giebt mit Sauerstoffsäuren Verbindungen z. B.: PtClAd, NO_5, HO, indem HCl, HAd abgeschieden wird. Durch HAd gehen diese in PtClAd, NO_5, HO, HAd über.

Zu diesen Arten von Verbindungen gehören auch die von Zeise erhaltenen, und die von ihnen sich ableitenden Basen, über welche C. A. Martius (dies. Journ. LXXXVI, 427) sich ausgesprochen hat.

Ihre wahre Zusammensetzung ergiebt sich, wenn man $C_4H_4Pt_2Cl_2 = Pt(C_4H_4Cl) + PtCl$ analog $PtC_4H_5 + PtCl$ setzt, in welcher Verbindung 1 At. Cl im $PtCl_2$ durch gechlortes Aethyl substituirt ist, und es lässt sich voraussehen, dass es geben wird

$PtCl + Pt(C_4H_4Cl) + HAd =$
$PtAd, HCl + Pt(C_4H_4Cl),$
$PtAd, HCl + Pt(C_4H_4Cl)HAd, HCl$

und ferner aus

$PtCl + Pt(C_4H_4Cl) + 2AgO =$
$PtO + Pt + CHC_2H_3 + CO =$
$Pt_2O + CHC_2H_3 + C\Theta$ und $+ 2HAd$ unter Umständen
$Pt_2Ad + CHC_2H_3 + CAd, 2HCl.$

LII.

Ueber das Aldehyd der Ameisensäure.

Von

J. G. Gentele.

In dem Gebiete der ganzen Chemie hat fast jede Verbindung ihre Homologen, und in Betreff der der Ameisensäure homologen Säuren sind bisher für jede einzelne, wo man es versucht hat, das Aldehyd, der Alkohol, der Aether, das Aceton hergestellt worden, aber für die Ameisensäure fehlt bis jetzt das Aldehyd und das Aceton. Das Aceton derselben, aus $CO_2 + COH, CaO = CO_2CaO + COH = COH$ würde aber mit dem Aldehyd $= COH + COH$ zusammenfallen, und die Aldehyde der gewöhnlichen der Ameisensäure homologen Säuren sind gemischte Acetone, nämlich z. B. das gewöhnliche Aethylaldehyd $= COH + COC_2H_3$, und aus diesem Umstande erhellt es auch, warum durch Destillation von ameisensaurem und z. B. essigsaurem Kalk etc. Aldehyd entsteht, denn

$CO_2 + COH, CaO + CO_2 + COC_2H_3, CaO = 2(CO_2, CaO) + CHO + COC_2H_3$, wie Limpricht diess dargethan hat, (dies. Journ. LXVIII, 159) und auf welchem Wege man auch andere geschichtete Acetone erhalten kann, z. B. $CO_2 + COC_2H_3, CaO + CO_2 + COC_{12}H_5, CaO = 2(CO_2, CaO) + COC_2H_3 + COC_{12}H_5$.

Im Vorbeigehen sei nur erwähnt, dass aus diesen letzteren Aldehyden durch disponirten H sich vielleicht solche Alkohole darstellen lassen, welche zwar ein Aldehyd, aber keine Säure geben, wie $COC_2H_3 + COC_{12}H_5 + H = CHC_2H_3 + COC_{12}H_5, HO$ entstehen könnte.

Es muss eine bestimmte Ursache geben, warum bei der Destillation des ameisensauren Kalkes nicht COH, sondern $2(COH) = CH_2 + CO_2$ entsteht, die Ursache ist wohl darin zu suchen, dass die Temperatur, wo COH flüchtig ist, mit der zusammenfällt, wo es sich zersetzt. Auf der andern Seite liefert der Methylalkohol $COH + CHH, HO$ das Aldehyd nicht, weil $COH + COH$ ebenso leicht in $CO_2 + COH, HO$ übergeht als $COH + CHH, HO$ in $COH + COH$. Es bleibt also die Frage übrig, findet sich dieses Aldehyd nicht, oder erfordert es nur einen Umweg, dasselbe herzustellen.

Niemand wird bestreiten, dass die Verbindungen

$CHJ + CJ_2$ Jodoform
$CHJ + CHJ$ Jodmethylen
$CHJ + CHH$ Jodmethyl

nicht Derivate von einander, und nach meiner Ansicht geschichtete substituirte Kohlensäuren sind wie $CHO + CH_2, HO$; $COH + COH$; $(COH + CO_2, HO)$. Nun ist es eine natürliche Folge, dass das aus dem sogenannten Jodmethylen dargestellte Dioxymethylen $COH + COH$, oder überhaupt COH sein wird, also das Aldehyd der Ameisensäure, in welche es auch bei der Oxydation übergeht. Ich weiss wohl, dass die Analogie für eine grössere Flüchtigkeit eines solchen Acetons spricht, aber gerade der Umstand, dass dieses Aceton nicht so flüchtig ist, würde es erklären, warum es bei der Zersetzung des ameisensauren Kalks nicht abdestillirt, sondern vielmehr sich zersetzt.

Buttlerow (Compt. rend. t. XLVI, 495) der diese Verbindung zuerst hergestellt hat, betrachtet sie als homolog mit $C_4H_6O_4$ dem sogenannten *Aethylglykol*; allein da diese
indung $= CH_2 + CO.HO$, der Alkohol der Oxalsäure
) kann es nicht noch einen niedrigeren weniger C und
ltenden analogen Alkohol geben, und seine damit her-
te essigsaure Verbindung, das sogenannte essigsaure

Methylglykol $C_{10}H_8O_8$ muss $COH+COH, 2(CO_2+COC_2H_3)$ sein, und muss den Charakter eines Anhydrids einer Aldehydsäure besitzen, wovon $COH+COH, 2(CO_2+COC_2H_3, HO)$ die Säure selbst wäre. Auch liess sich das Oxymethylen nicht mehr daraus abscheiden, wie es sein müsste, wenn $C_2H_2O_2$, das in die Verbindung einging im Alkohol gewesen wäre. Es scheint zwar auf den ersten Augenblick, von den Aldehyden seien derartige Verbindungen noch weniger bekannt, aber man möge das Verhalten der homologen Verbindung $CClH+CClC_{12}H_5$, Chlorbenzol, das Chloraldehyd der Benzoesäure in Betracht ziehen, welches C. Wicke (dies. Journ. LXXI, 426) untersucht hat, und man wird finden, dass sich dieses Chloraldehyd gegen essigsaures AgO verhält wie das Jodaldehyd $CHJ+CHJ$ zu demselben. Im ersteren Falle entsteht

$$COH+COC_{12}H_5, 2(CO_2+COC_2H_3)+2AgCl,$$

im letzteren

$$COH+COH, 2(CO_2+COC_2H_3)+2AgJ,$$

dass aber $CClH+CClC_{12}H_5$ das substituirte Aldehyd $COH+COC_{12}H_5$ ist, geht daraus hervor, dass $CClH+CClC_{12}H_5+2AgO$ in Bittermandelöl und 2AgCl übergeht, wie das sogenannte Jodmethylen $CJH+CJH$ mit 2AgO in $COH+COH,+2AgJ$ zersetzt wird.

Geht schon hieraus hervor, dass $COH+COH$ das Aldehyd der Ameisensäure ist, so muss diess noch um so deutlicher daraus erhellen, dass sich nach Buttlerow sein Dioxymethylen nach der Formel

$$3(C_4H_4O_4)+4NH_3=$$
$$3(COH+COH)+2NH_3=C_{12}H_{12}N_2+3HO$$

sich mit HAd ebenso zersetzt wie es alle Aldehyde thun, wie z. B. 3 At. Bittermandelöl mit 2HAd zu Hydrobenzamid, und wie es weder für einen Alkohol noch für eine andere Verbindung der Fall ist.

Es dürfte sonach keinem Zweifel weiter unterliegen, dass gerade das Aldehyd der Ameisensäure in dem sogenannten Dioxymethylen auf Umwegen dargestellt worden ist, und seine Zersetzung durch oxydirende Substanzen in CO_2 und in CO_2+COH, HO ist dafür ein weiterer Beweis.

Wenn aber dem so ist, dann ersieht man, wie unerwartet anders Kochpunkt und Flüchtigkeit dieser Verbindung sind, und wie noch mancherlei zu thun sein wird, ehe die Gesetze für die Vorausbestimmungen derselben bei chemischen Verbindungen erforscht sein werden.

Ich mache noch darauf aufmerksam, dass ich in meinen frühern Abhandlungen die Glykolsäure als $COH+COH$, CO_2+COH,HO aufstellte, seitdem hat Heintz $COH+COH$ als Zersetzungsproduct dieser Säure erhalten. (Pogg. Ann. CXV 280). Seitdem ich meine Ansichten über die theoretische Zusammensetzung der Glykolalkohole unter andern auch des Glycerins bekannt gemacht habe, sind Erfahrungen gemacht worden, wornach ich die des Glycerins theilweise bestätigen kann. Dasselbe ist, wie es Säuren des Aldehyds $COH+COH$ giebt, der Alkohol $COH+COH$, $2(CH_2+CO,HO)$. Vielleicht glückt die Darstellung nach folgender Gleichung:

$$COH+COH,2(CO_2+COC_2H_3)+$$
$$2(CH_2+CO,HO)=$$
$$COH+COH,2(CH_2+CO)+$$
$$2(CO_2+COC_2H_3,HO)$$

aber $COH+COH,2(CH_2+CO)$ = Glycid

wird HO aufnehmen und zu Glycerin werden, wie CH_2+CO selbst zu CH_2+CO,HO, der Glykoläther (Aethylenoxyd) zu Glykolalkohol wird.

Dass das Glycerin diese Zusammensetzung hat, unterliegt nun keinen weiterem Zweifel mehr, denn die Verbindungen und Derivate von $2(CH_2+CO,HO)$ sind dieselben wie von

$COH+COH,2(CH_2+CO,HO)$ nur dass in letzterem Falle entweder

$COH+COH$ blos mitfolgt, oder in

$CH+CO$ reducirt wird. So hat man

$CH_2+CO(CH_2+CCl)HO$ salzsaures Glykol

$COH+COH,CH_2+CO(CH_2+CCl)HO$, Chlorhydrin.

$CH_2+CO(CH_2+CCl),CO_2+COC_2H_3$ essigsaures Chlorglykol

$COH + COH, CH_2 + CO(CH_2 + CCl)CO_2 + COC_2H_3$
entsprechende Glycerinverbindung.

Was Wunder nun, wenn

$CH_2 + CO, HO + CH_2 + CO, HO$ durch disponirten H in $CH_2 + CO(CH_2 + CH), HO + HO$
$= CHO + CHC_2H_3, HO$ in Alkohol übergehen kann, dass auch $COH + COH, 2(CH_2 + CO, HO)$ unter gewissen Umständen Alkohol geben wird.

Nach Versuchen von Lourenço (s. dies. Journal Bd. LXXXV, pag. 502) glückt es durch Einwirkung von Natriumamalgam auf einfachchlorwasserstoffsaures Glycerin, nemlich auf

$COH + COH, CH_2 + CO(CH_2 + CCl), HO$

das Propylglykol $CH_2 + CO, HO + CHC_2H_3 + CO, HO$ herzustellen; diess erfolgt natürlich durch Reduction von $(CHO + CHO) + HO$ mit dem einen Atom H in $CH_2 + CCl$ zu CHC_2H_3 und Austausch des Cl in CCl gegen den O in HO. Aber es folgt daraus, dass das Glycerin ein Derivat des Propylglykols ist; Unstreitig gelingt die Darstellung desselben aus Propylglykol nach folgenden Vorgängen:

1) $CH_2 + CO, HO + CHC_2H_4 + CO, HO + 2Cl$
$= CH_2 + CO, HO + CH(CH_2 + CCl) + CO, HO + HCl.$

2) $CH_2 + CO, HO + CH(CH_2 + CCl) + CO, HO + AgO$
$= (CH_2 + CO, HO + CH_2 + CO, HO + CH + CO)$
$+ AgCl$ aber

3) $2(CH_2 + CO, HO) + CO + CH$ zerfallen mit 1 At. HO in $COH + COH, 2(CH_2 + CO, HO)$ d. h. in Glycerin.

Setzt man eine Formel für Propylglykol

$CH_2 + CO, HO + CHC_2H_3 + CO, HO$

und Glycerin $COH + COH, 2(CH_2 + COHO)$ neben die gewöhnlichen

$C_6H_8O_4$
$C_6H_8O_6$

so ersieht man wieder welche wichtigen Vortheile meine Formeln darbieten, um das Verhalten dieser Verbindungen zu erklären. Oxydirt man das Propylglykol zu

$CHO + CO, HO + COC_2H_3 + CO, HO$

so zerfällt diese Verbindung + dem HO zu

$CHO + COC_2H_3, CO_2 + COH, HO$

zu Milchsäure. Oxydirt man $COH + COH, 2(CH_2 + CO, HO)$ so wird entstehen a) entweder $COH + COH, 2(CO_2 + CO, HO)$ oder *b*) $COH + COH, CHO + CO + CHO + CO, 2HO$ welche Verbindung in

$$COH + COH, CHO + CO_2 + CHO + COH, HO$$
$$= 2(COH + COH)CO_2 + COH, HO$$

übergeht, so dass je nachdem diese Oxydation erfolgt, 2 verschiedene Säuren entstehen müssen, wovon *a* bei weiterer Oxydation eines Atoms $CO_2 + CO, HO$ zu $2CO_2$ in Weinsäure oder Traubensäure übergehen kann.

Der Zusammenhang aber der Glycerin- und Propylverbindungen ergiebt sich wenn man dem Propylalkohol und seinen Derivaten die Formeln

$CHO + CHC_4H_5, HO$ Alkohol
$CHO + COC_4H_5$ Aldehyd
$CO_2 + COC_4H_5, HO$ Propionsäure giebt,

dann ist Propylen $CH + CC_4H_5$.

Chlorpropylen $CH + C(C_4H_4Cl)HCl$ oder
$CH_2 + CCl(C_4H_4Cl)$.

und C_4H_5 darin ist $CHC_2H_3 + CH$.

(C_4H_4Cl) „ „ $CClC_2H_3 + CH$ oder $(CHC_2H_3 + Cl)$.

Aus $CH_2 + CCl(CHC_2H_3 + CCl)$ aber wird mit 2AgO $HOCH_2 + CO, HO + CHC_2H_3 + CO, HO$ = Propylglykol.

Am einfachsten wird die synthetische Darstellung des Glycerins gelingen durch Zersetzung des Glykol-Kalis mit dem sogenannten Jodmethylen nach der Gleichung

$$CHJ + CHJ + 2(CH_2 + CO, KO) + 2HO$$
$$= CHO + COH, 2(CH_2 + CO, HO)$$

und demnach lässt sich auf dieselbe Weise die ganze Reihe der geschichteten Glycerine herstellen, z. B. das Amylglycerin durch Zersetzung des Butylglykolalkalis mit

$$CHJ + CHJ$$

nach der Gleichung

$$(CHC_4H_5 + CO, KO + CH_2 + CO, KO) + (CHJ + CHJ)$$
$$+ 2HO = (CHO + COH), CHC_4H_5 + CO, HO +$$
$$CHH + CO, HO.$$

LIII.

Ueber chemische Formeln.

Von

J. G. Gentele.

Zu den in meinen letzten Bemerkungen über chemische Verbindungen angeführten den substituirten Kohlensäuren homologen Säuren ist seitdem die von W. Kolbe (Ann. Chem. Pharm. CXIX, 153) entdeckte benzilschweflige Säure gekommen, welche sich auf dieselbe Weise zu der Sulfophenylsäure verhält wie die Salicylsäure zu der Benzoësäure, wie aus folgenden Formeln erhellt:

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO$ Salicylsäure

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, SO_2 + SO_2, HO$ Sulfophenylsäure

$CO_2 + CO(CC_2H_3 + C(C_4H)_2), HO$ oder

$CO_2 + CO(C_{12}H_5)HO$ Benzoësäure;

$SO_2 + SO(C_{12}H_5)HO$, die neu entdeckte benzilschweflige Säure.

Ich nehme bei der Entdeckung dieser Säure wieder einen neuen Anlass, auf die theoretische Zusammensetzung chemischer Verbindungen zurückzukommen. — Während der Ausarbeitung meiner in diesem Journale Bd. LXXXVIII. enthaltenen Abhandlung, und während sie in demselben abgedruckt wurde, sind die der Ameisensäure homologen Säuren wirklich synthetisch dargestellt worden, nemlich durch Einwirkung von Alkoholen und CO_2 zugleich auf Natrium, wie diess eine nothwendige Folge nach meiner Theorie über die Zusammensetzung dieser Säure ist.

Ohne Zweifel hat die Gerhardt'sche Betrachtungsweise die Zusammensetzung organischer Verbindungen zu vielen neuen Entdeckungen über die Einwirkungen chemischer Verbindungen aufeinander geführt, aber es ist ein nicht zu verkennender Umstand, dass je mehr die Anzahl der Reactionen und der neuen Producte angehäuft wurde, um so weniger befriedigend wurde die Aufstellung der Formeln für sie. Es mögen als Exempel die Derivate angeführt werden, welche sie durch Reactionen auf die Sulfo-

phenylsäure erhielten, von welchen ich anführe, das Chlorür, Amid, das Benzoylsulfophenylamid, Benzoylsulfophenylamidul.

Ich bitte die verehrlichen Leser die Formeln in Gmelin's Handbuch nachzuschlagen, und die Discussionen über ihre Zusammensetzung von Gerhardt und Chiozza, Würtz, welche die sogenannten primären, secundären und tertiären Amide betreffen, sowie die von diesen Chemikern aufgestellten typischen Formeln, durchzusehen und es wird ihnen die Ueberzeugung werden, dass wenn die Facta und Reactionen über solche Verbindungen noch einmal verdoppelt werden würden, eine einzige chemische Verbindung eine solche Formel erheischen würde, dass ihr Verständniss mehr Zeit erfordert, als die Ermittelung aller der Thatsachen, auf welche sie begründet ist, *und dass sie doch im Ganzen genommen, eigentlich nur wenige oder gar keine Reactionen klar ausdrücken.*

Ganz anders verhält sich die Sache bei Zugrundlegung der auf meine Ansichten begründeten Formeln, wie ich sie hier, theils um diess zu zeigen, aufstelle, theils um ganz andere Ansichten über einige dieser Verbindungen hervorzurufen.

I. $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SO_2, HO.$
Sulfophenylsäure; saures schwefligsaures Phenyloxyd.

II. $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOCl.$
Sulfophenylchlorür.

III. $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOAd.$
Sulfophenylamid.

IV. $SO(C(C_4H)_2 + CC_2H_3) + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, HO.$
Benzoylsulfophenylamid =
$= SOC_{12}H_5 + SONCO_2 + COC_{12}H_5, HO.$

V. $SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + CCl(C_{12}H_5)$
Benzoylsulfophenylchorür.

VI. $SOC_{12}H_5, SON, CO_2 + CAdC_{12}H_5.$
Benzoylsulfophenylamidul.

Die Formel I nun drückt aus, 1) dass 1 At. der schwefligen Säure mit einem Aether verbunden ist, das andere *Atom mit HO* durch MO,HO,HAd ersetzbar,

2) dass der Alkohol ein solcher ist, der kein Aldehyd und keine Säure, wohl aber ein Amid geben kann.

[Zu dieser Art von Alkoholen gehört auch das Kressyloxydhydrat, welches wahrscheinlich $COC_4H_5 + C(C_4H)_2, HO$ ist und sein Amid $= CAdC_4H_5 + C(C_4H)_2$ ist wahrscheinlich das Lutidin, aus welchem das Kressyloxydhydrat auf dieselbe Weise dann darstellbar ist, wie das Phenyloxydhydrat aus Anilin $CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$.]

3) Dass durch PCl_5 dieselbe in Verbindung von Formel II übergeht.

Formel II drückt aus, dass diese Verbindung keine Säure ist. 1) Sie entspricht

a. $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOH$
$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + COH$

dem ameisensauren Phenyloxyd.

2) Durch disponirten H kann sie in *a* d. h. in unterschwefligsaures Phenyloxyd übergeführt werden.

3) Durch HO, MO muss sie wieder in Verbindung I übergehen, wegen der Eigenschaft des darin enthaltenen Chlors.

4) Durch HAd muss sie wegen der Verwandtschaft des Cl zu H in das Amid Verbindung III übergehen.

Formel III drückt aus, dass diese Verbindung ein Amid ist, und zwar die Verbindung des Aethers mit einer Säure + dem Amid. Wegen letzterem ist die Verbindung eine Base, die sich mit Alkalien in Verbindung I worinnen das HO durch MO ersetzt ist und in HAd zersetzen wird, die mit Säuren, welche nicht zu grosse Affinität zu HAd haben, Verbindungen eingehen wird.

Wirkt $CO_2 + CClC_{12}H_5$, Chlorbenzoyl oder
$CO_2 + CClC_2H_3$ Chloracetyl etc. darauf ein, so erfolgt die Zersetzung auf folgende Weise:

$(C[C_4H]_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOAd) + (CO_2 + CClC_2H_5)$
$= SO(C[C_4H]_2 + CC_2H_3) + SON + (CO_2 + COC_{12}H_5, HO) + HCl$
$= (SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, HO) + HCl,$

d. h. es entsteht Verb. IV, indem der Aether
$C(C_4H)_2 + COC_2H_3$
und SO_2 reducirt wird, tritt das Supercarbür
$C(C_4H)_2 + CC_2H_3 = C_{12}H_5$ in SO_2

an die Stelle des O; SOAd wird zu SON reducirt und die Benzoësäure durch Austausch von O gegen CO regenerirt, d. h. es entsteht das Aldehyd
$SOC_{12}H_5 + SON$ entsprechend
$SOC_{12}H_5 + SOH$, welches mit der Benzoësäure die Adehydsäure IV giebt.

Aus der Formel IV ergiebt es sich nun von selbst, dass diese Verbindung nun nicht weniger mehr ist als ein Amid, dass es vielmehr eine Säure ist, in welcher HO durch MO vertreten werden kann.

So hat auch Gerhardt folgende Verbindungen hergestellt.

$$SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, NaO . C_{26}H_{10}NaS_2O_6.$$

Kopp und Will's Jahresber. 1858. fol. 318

$$SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, AgO.$$

Silberbenzoylsulfophenylamid.

Gm. Handb. 4. Aufl. V. 124.

$$SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, Ag, Ad.$$

Silberbenzoylsulfophenylammoniak

Gm. Handb. daselbst.

d. h. die Ammoniakverbindung
$SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, HO, HAd$, in welcher HO durch Ag ersetzt ist.

Aus der Betrachtung der Formel IV folgt von selbst, dass durch PCl_5 diese Verbindung in V, und bei Behandlung von V mit HAd diese in VI übergehen muss, wie es bei $CO_2 + COC_{12}H_5, HO$ für sich der Fall ist, indem hier diese Zersetzungen nur an diesem Gliede stattfinden.

Auf gleiche Weise muss sich nun die essigsaure Verbindung verhalten und die Anzahl homologer Verbindungen die so dargestellt werden kann, ist eine sehr grosse. Formel IV giebt weiter noch an, dass durch Einwirkung oxydirender Körper aus

$$SOC_{12}H_5 + SON, CO_2 + COC_{12}H_5, HO$$

entweder $SOC_{12}H_5 + SO_2, HO$ und Benzoësäure oder
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, SO_2 + SO_2, HO$ und Benzoësäure oder
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + SO_3 + SO_3, HO$ und Benzoësäure entstehen wird.

Die wichtigste Folgerung aber ist immer die, dass N im Stande ist, O oder H zu vertreten.

Es giebt demnach Aldehyde von der Art wie es hier in der vorliegenden Verbindung enthalten ist, worin N 1 At. H ersetzt. Ohne Zweifel giebt es solche Aldehyde auch bei den substituirten Kohlensäuren, also von der Formel $CON + COC_2H_3$, und das Product der Einwirkung von $CO_2 + CAdC_2H_3$ auf 1 At. $CO_2 + CClC_2H_3$ wird sein $CO_2 + CNC_2H_3 + CO_2 + CHC_2H_3 + HCl$, d. h. ein geschichtetes Aldehyd dieser Art.

Ein anderer wichtigerer Schluss kann aus dem Verhalten von $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SO_2, HO$ gegen

$$CO_2 + CClH$$

gezogen werden; denn indem hier durch Reduction diese Säure in $SOC_{12}H_5 + SON$ übergeführt wird, zeigt es sich, dass die Reduction der Aether in ihre Supercarbüre so vor sich gehen kann, dass die Supercarbüre dann in der Säure das O ersetzen, mit der sie verbunden waren. Demnach muss

$$CHO + CHC_2H_3, CO_2 + CO_2, HO + 3Na \text{ in } COC_4H_5 + CO_2, NaO + 2NaO + H$$

und

$$(COC_2H_3 + C[C_4H]_2, CO_2 + CO_2, HO) + 3Na \text{ in } COC_{12}H_5 + CO_2, NaO + 2NaO + H$$

Salicylsäure

in Benzoësäure übergeführt werden können, welche Ueberführung noch besser mit

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2CO_2 + COCl + 2NaO = COC_{12}H_5 + CO_2, NaO + NaCl$$

gelingen wird.

Während meine Auffassungsweise der Constitution organischer Säuren die ganze Summe sonst angenommener Radicale völlig unnöthig macht, aber sauerstoffhaltige Radicale völlig verwirft, lässt sie ziemlich weit voraussehen, welche Verhältnisse eine chemische Verbindung zeigen muss.

Wenn die Bernsteinsäure nach meiner Formel

$$CH + CC_2H_3, 2CO_2 + CO, HO$$

die Maleïnsäure $CH + CC_2H, 2(CO_2 + CO, HO)$ ist, entstanden durch Subtraction von 2H aus $CH + CC_2H_3$, so nimmt $CH + CC_2H, 2(CO_2 + CO)HO$ wieder 2Br zu

$$CH + CC_2HBr_2, 2(CO_2 + CO)HO$$

zu Dibrombernsteinsäure auf, und die Dibrombernsteinsäure auf diesem oder anderm Wege erzeugt, giebt an Na wieder 2Br ab, um in $CH+CC_2H, 2(CO_2+CO, HO)$ Maleïnsäure überzugehen.

Das Amid der Bernsteinsäure

$$CH+CC_2H_3, 2(CO_2+CAd)$$

zersetzt sich beim Erwärmen unter HAd-Entwickelung in Succinimid, oder Bisuccinamid. Hier bildeten sich wieder 2 Aldehyde, und das Bisuccinamid ist

a) $CH+CC_2H_3, CO_2+CN, +CO_2+CH,$

b) oder $CH+CC_2H_3, CHN+CO+CHO+CO.$

d. h. $CH+CC_2H_3$ verbunden mit den beiden Aldehyden der Oxalsäure, oder auch nach *a*) $CH+CC_2H_3$, verbunden mit $CO_2+CO_2+(CN+CH)$ aber $CN+CH=CyH$. Daher kommt es ohne Zweifel, dass diese Verbindung eine Verbindung mit AgO eingeht, welche demnach

$$CH+CC_2H_3, CO_2, CO_2+CN+CAg$$

oder $CH+CC_2H_3, 2CO_2+AgCy$ ist.

Man erinnere sich, dass $(CN+CH)=CyH$ oder HCy, und $CN+CAg=AgCy$.

LIV.

Notizen.

1) Ueber eine Vorrichtung für das destillirte Wasser in chemischen Laboratorien.

Von Prof. C. Barfoed in Copenhagen.

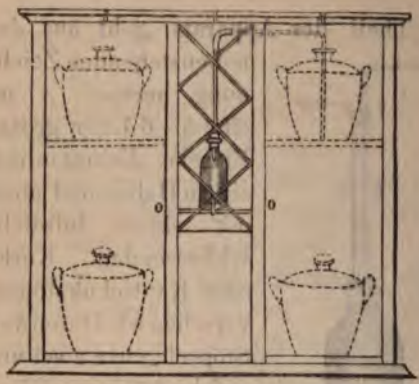
Um das destillirte Wasser in Glasballons aufbewahren und es doch mit Leichtigkeit und Reinlichkeit aus diesen abgiessen zu können, habe ich vor einigen Jahren in meinem Laboratorium eine Vorrichtung getroffen, die sich sehr zweckmässig gezeigt hat, und da sie auch Beifall bei denen gefunden hat, die das Laboratorium zu besehen Gelegenheit

hatten, will ich nicht unterlassen, hier eine kleine Mittheilung darüber zu geben.

Der wesentlichere Theil des Apparats geht aus der nebenstehenden Zeichnung hervor. *A* ist eine 5—6 Liter grosse Flasche, die unten mit einem Hahne und oben mit einem luftdicht schliessenden Kork- oder Kautschukstöpsel versehen ist. Durch den Stöpsel gehen zwei ungefähr 24″ lange Glasröhren, von welchen die eine, *a*, oben eine knieförmige Biegung hat, während die andere, *b*, einen Theil eines Hebers ausmacht, dessen kürzerer Schenkel durch einen lose schliessenden Korkstöpsel bis zum Boden des Ballons *B* hinabgeht. Die zwei Theile woraus der Heber besteht, sind durch ein kleines Kautschukrohr *c* mit einander verbunden. Wenn nun der Ballon mit Wasser gefüllt ist, wird der Apparat durch Saugen mit dem Munde bei *a* in Wirksamkeit gesetzt. Durch die Verdünnung der Luft in der Flasche füllt sich nämlich der Heber und das Wasser strömt aus dem Ballon in die Flasche hinüber und füllt sie allmählich. Zum Gebrauch wird das Wasser durch den Hahn abgezapft, und da der Heber sich immer gefüllt hält, so fliesst das Wasser sogleich nach, so lange der Ballon einen Vorrath davon enthält. Wie gross der Vorrath ist, ist an dem Saugrohr zu sehen, denn wenn die Flasche sich gefüllt hat, steigt das Wasser in dieses Rohr hinauf und nimmt da dieselbe Höhe ein wie in dem Ballon. Darum muss das Saugrohr auch eine solche Länge haben, dass seine obere Mündung höher als das Wasser in dem gefüllten Ballon liegt.

Um nun auch einen ausgeleerten Ballon durch einen

vollen zu ersetzen habe ich den Apparat auf folgende Art aufgestellt, wodurch das Ganze zugleich ein recht hübsches Aussehen bekommt. In der Mitte eines 7′ hohen Schrankes ist eine 21″ breite und 16″ tiefe halbrunde Abtheilung gebildet, und in dieser hat auf einem 8″ breiten Gestelle die Flasche *A* ihren Platz. In den beiden Seitenabtheilungen des Schrankes stehen die Ballons ebenfalls auf einem Gestelle, welches aber 12″ höher liegt als das vorhergehende. Der horizontale Theil des Hebers geht oben durch einen 8″ langen und 1″ breiten Einschnitt in der Zwischenwand, und damit er leicht eingelegt und wieder herausgenommen werden kann, besteht die Decke des Schrankes in der Mitte aus zwei ungefähr 24″ breiten Klappen, die seitwärts zurückgeschlagen werden können. Dadurch wird der Einschnitt nämlich nach oben, sowie auch ein Theil der Ballons ganz frei. Uebrigens ist die Mittelabtheilung des Schrankes durch eine Glasthüre, die Seitenabtheilungen aber durch gewöhnliche Thüren verschlossen. — Gesetzt also, dass der Ballon rechts ausgeleert ist, und dass der links in Gebrauch genommen werden muss, so werden die Klappen aufgeschlagen, der obere Theil des Hebers aus dem Kautschukrohr herausgenommen, emporgehoben und in den vollen Ballon eingesetzt, darauf wieder mit dem Kautschukrohr verbunden und durch Saugen bei *a* gefüllt. Nach einer Unterbrechung von ein Paar Minuten ist dann alles wieder im Gange. — Was die Füllung der Ballons betrifft, so geschieht sie unmittelbar an der Kühlvorrichtung des Dampfapparats. Wenn sie gefüllt sind, werden sie in den Untertheil des Schrankes eingesetzt und stehen da als Reserve für die auf den oberen Gestellen.



2) Ueber einige Aether der zweiatomigen Alkohole

theilt Aug. Mayer (Compt. rend. t. LIX, p. 444) Folgendes mit:

Propylen-Bibenzoat. Würtz erhielt das Aethylen-Bibenzoat durch Erhitzen von benzoësaurem Silber mit Bromäthylen. Lässt man Propylenbromür ebenso auf benzoësaures Silber einwirken und behandelt das Product der Reaction mit Aether und kohlensaurem Natron, so erhält man eine Lösung von Propylen-Bibenzoat. Dieser Aether setzt sich in farblosen oder ein wenig gelb gefärbten gut bestimmbaren und grossen Krystallen ab, die nach einer Bestimmung von Friedel isomorph mit der Aethylenverbindung sind. Sie sind unlöslich in Wasser und den alkalischen Carbonaten, löslich in Aether und Alkohol; schmelzen bei 72° und destilliren ohne Zersetzung über 300°. Die Analyse führte zur Formel: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_3H_6\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O_2$.

Das *Amylen-Bibenzoat*, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_{10}\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht auf ähnliche Weise; es krystallisirt durch langsames Verdampfen der ätherischen Lösung in farblosen, glänzenden Blättern, welche oft 3 Centim. lang werden. Sie schmelzen bei 123°.

Das *Aethylen-Bisalicylat* hat schon Gilmer dargestellt. Die Beobachtungen des Verf. über diese Verbindung weichen nur hinsichtlich der Löslichkeit derselben in Aether ab. Der Verf. fand die Verbindung in Aether weniger löslich als in Alkohol und konnte es aus der alkoholischen Lösung durch Aether nicht fällen. Durch Wiederauflösen der Blätter der ersten Krystallisation erhält man die Verbindung in grossen farblosen oder gelblichen Prismen, die bei 83° schmelzen und folgende Zusammensetzung haben:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$
$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\\C_7H_4O\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ueber das auf ähnliche Weise erhaltene Propylen-Bisalicylat, wird der Verf. später berichten.

---

3) Ueber die Schwefelverbindungen des Urans.

Von A. Remelé.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 716.)

Uranylsulfür, $(Ur_2O_2)S + Aq$. Wenn man überschüssiges Schwefelammonium in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Uran giesst, so entsteht ein brauner Niederschlag, der in einem Ueberschuss des Reagens ziemlich löslich ist und der Flüssigkeit eine fast schwarze Farbe ertheilt. Dieser Niederschlag ist weder Schwefeluran, noch ein Gemenge von Uranoxydul mit Schwefel, wie man bisher annahm. Er verändert sich beim Auswaschen sogleich, wird anfangs orange, dann hellgelb, und das Endproduct dieser Umbildung ist Uransesquioxydhydrat.

Wendet man statt der wässrigen Lösung des salpetersauren Uransesquioxyds eine alkoholische an, so erhält man den Niederschlag durch Schwefelammonium bleibend. Die Flüssigkeit bleibt klar und der Niederschlag ist an der Luft unveränderlich und kann mit etwas verdünntem Alkohol gewaschen und in der Leere über Kali getrocknet werden. Die Analyse zeigte, dass diese Substanz, welche alle Eigenschaften einer bestimmten Verbindung hat, ausser einer gewissen Menge Schwefelammonium, auf 1 Aeq. Schwefel 2 Aeq. Uran enthält. Zur Aufklärung darüber, in welchem Zustande das Uran in dieser Verbindung enthalten ist dienen folgende Versuche.

Wenn man dieselbe in einer wässrigen Lösung erzeugt und diese auf 40—50° in Gegenwart von Schwefelammonium erhitzt, so zersetzt sie sich in ein Gemenge von Uranoxydul und Schwefel und die undurchsichtige Flüssigkeit wird wieder durchsichtig; beim Kochen mit Wasser bildet sich nach und nach ein Gemenge von Uranoxydulhydrat mit Schwefel und bei Behandlung mit Salzsäure unter Abschluss der *Luft* entsteht eine grüne Lösung von Uranoxyd, die mit

Ammoniak einen bräunlichen Niederschlag von Uranoxydulhydrat giebt.

Diese Reactionen beweisen, dass das Uranoxydul präexistire in der Verbindung, was auch directe Wägungen annähernd zeigten. Nach Zersetzung eines bestimmten Gewichts der Substanz in einer verschlossenen Röhre bei 230° fand sich, dass 63 p.C. Uran 2,18 p. C. Sauerstoff absorbirt hatten und in das Oxyd Ur_3O_4 übergegangen waren. Der braune Körper ist also eine Verbindung von 2 Aeq. Uranoxydul mit 1 Aeq. Schwefel.

Diese etwas überraschende Zusammensetzung erklärt sich nach der von Peligot über die Zusammensetzung der Uransalze ausgesprochenen Hypothese vollkommen. Man weiss, dass das Uransesquioxyd, abweichend von allen andern bekannten Sesquioxyden, mit 1 Aeq. verschiedener Säuren Salze bildet, welche alle Eigenschaften neutraler Salze haben und dass man bis jetzt noch kein Salz mit 3 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Oxyd erhalten hat. Diese Anomalie veranlasste Peligot die Existenz eines Radicals Uranyl, aus 2 Aeq. Uran und 2 Aeq. Sauerstoff bestehend, anzunehmen, das die Rolle eines einfachen Körpers spielt. Indem man diese Annahme auf vorliegenden Fall anwendet, wird alles sehr einfach. Das Sesquioxyd, Ur_2O_3 ist dann das Monoxyd $(Ur_2O_2)O$ dieses Radicals und muss sich als solches natürlich mit 1 Aeq. Säure verbinden um ein neutrales Salz zu geben.

Nach dieser Hypothese erklärt sich ferner auch die Zusammensetzung des sogenannten Uranoxychlorürs sehr einfach. Dieses Oxychlorür, das die Elemente von 2 Aeq. Sesquioxyd und 1 Aeq. Sesquichlorür enthält (das reine Sesquichlorür des Uran ist bekanntlich noch nicht dargestellt), verbindet sich mit den Chloralkalien zu ganz gut characterisirten Doppelsalzen. Betrachtet man nun nach Peligot's Hypothese das Oxychlorür als Chlorür des Uranyls so wird die Formel dieser Doppelverbindungen sehr einfach; indem z. B. die Verbindung $2(Ur_2O_3), Ur_2Cl_3 + 3(KCl)$ ganz kurz durch die Formel $(Ur_2O_2)Cl + KCl$ ausgedrückt wird.

Es scheint aber, dass die beschriebene neue Schwefelverbindung den besten Beweis für die Richtigkeit von Pe-

ligot's Annahme liefert. Die Formel desselben kann auf zwei Arten geschrieben werden:

$$2(Ur_2O_3), Ur_2S_3 \text{ oder besser } (Ur_2O_2)S.$$

Repräsentirt die erste Formel die wahre Constitution der Verbindung, ist sie also wirklich ein Oxysulfür, so muss sie Uransesquioxyd präexistirend enthalten. Nun ist aber kaum anzunehmen, dass das Uran, ein so oxydables Metall, bei Zersetzung durch Schwefelammonium in der Wärme Uranoxydul und Schwefel geben könne. Die Präexistenz des Oxyduls ist aber nicht zweifelhaft und da 2 Aeq. desselben mit 1 Aeq. Schwefel verbunden sind, so ist die einzige rationelle Erklärung die, diesen 2 Aeq. Oxydul die Rolle eines Radicals beizulegen. Man erhält dann ein Uranylsulfür $(Ur_2O_2)S$ analog dem Chlorür.

Seine Zusammensetzung ist folgende:

Uran	79,0
Sauerstoff	10,5
Schwefel	10,5
	100,0

Das Uranylsulfür, wie es zu den Analysen diente, enthielt durchschnittlich 80,3 p.C. Sulfür, 1,7 Einfach-Schwefelammonium und 18 p.C. Wasser. Es ist unlöslich in starkem Alkohol, theilweise löslich in reinem und kalten Wasser, wodurch es schwach braun gefärbt wird; diese Lösung zersetzt sich allmählich unter Abscheidung des sämmtlichen Urans als Sesquioxydhydrat oder Uranoxydammoniak. Alle etwas stärkeren Säuren, selbst wenn sie mit viel Wasser verdünnt sind, zersetzen das braune Sulfür ausserordentlich leicht unter fast augenblicklicher Abscheidung von $\frac{3}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ des sämmtlichen Schwefels, während nur sehr wenig Schwefelwasserstoff entweicht.

Das Uranylsulfür verbindet sich endlich mit verschiedenen Sulfüren zu sehr unbeständigen Verbindungen.

---

4) Wirkung des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs auf Schiessbaumwolle.

Man kann nach Blondeau (Compt. rend. t. LVIII, *p. 1011)* die Schiessbaumwolle, $C_{12}H_{16}O_{10}(NO_3)_2$ als den

Aether eines dreiatomigen Alkohols betrachten; dieser Alkohol wäre nichts anderes als Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Ansicht wird bestätigt durch das Verhalten der Schiessbaumwolle gegen trockenes Ammoniakgas. Bringt man Schiessbaumwolle in eine getheilte Ammoniak enthaltende Röhre so wird augenblicklich sehr viel Gas absorbirt und nach einigen Tagen sind 202 C.C. = 0,155 Grm. Ammoniak aufgenommen, während sich das Gewicht der getrockneten Schiessbaumwolle nur um 0,075 vermehrt hat, so dass also 0,080 Grm. im Gewicht verschwunden sind, die nur dem sich unter diesen Umständen bildenden Wasserdampf zugeschrieben werden können. Man sieht also, dass die Schiessbaumwolle bei Berührung mit Ammoniak 12,8 p.C. Stickstoff aufnimmt und dabei in eine bestimmte stickstoffhaltige Verbindung übergeführt wird, die sehr auffallende Eigenschaften besitzt.

Diese Verbindung ist übrigens sehr fest, denn die ammoniakalische Schiessbaumwolle vermindert während 15tägiger Berührung mit der Luft ihr Gewicht nicht und die Veränderung der Farbe, sowie der Verlust aller Cohäsion beweist überdiess, dass die Schiessbaumwolle ganz gründlich in ihrer Natur verändert ist.

Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3(NH_2)_3$; es wäre diess ein Triamid, entstanden durch Einwirkung von 2 Aeq. Ammoniak auf die Schiessbaumwolle nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_3 + 3NH_3 = C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3(NH_2)_3 + 3HO.$$

Diese Formel erfordert 13 p.C. aufgenommenen Stickstoff, gefunden wurden durch Berechnung aus dem absorbirten Ammoniak wie oben angegeben, 12,8 p.C.

Werden die Resultate der Analyse richtig interpretirt, so ist das neue Product das erste Beispiel eines Amids von einer der Cellulose isomeren organischen Substanz und da ferner die Zusammensetzung desselben durch folgende rationelle Formel ausgedrückt werden kann:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

so nennt es der Verf. *Nitrocellulotriamid* (*triamide cellulo-nitrique*).

Bei Behandlung mit Kalilösung giebt dieses Amid ein neues Product in welchem 3 Aeq. H durch 3 Aeq. K ersetzt sind und das folglich die Formel hat:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3 \\ K_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3.$$

Es ist diess demnach ein secundäres Triamid, das der Verf. *Nitrocellulokaliumtriamid* (*triamide cellulo-nitrique potassée*) nennt.

Dieser letzte Körper giebt endlich mit einem löslichen Bleisalz behandelt einen unlöslichen, unkrystallisirbaren Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel führte:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3 \\ K_3 \\ Pb \end{matrix}\right\} N_3.$$

Der Verf. nennt dieses tertiäre Triamid: *Nitrocellulobleikaliumtriamid* (*triamide cellulo-nitrique plombo-potassée*).

Wenn die mit Ammoniak gesättigte Schiessbaumwolle vom Ammoniak nichts mehr aufzunehmen vermag, so kann sie doch noch Schwefelwasserstoff absorbiren und wird dadurch in eine neue Verbindung übergeführt, die nach den Analysen des Verf. das Sulfür eines neuen Amids ist und das er *Nitrosocellulotriamidsulfür* (*sulfüre de triamide cellulo-nitreuse*) nennt. Die Analyse führte auf die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_3)_3(NH_2)_3S_3$ oder:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{10}O_{10}(NO_3)_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3S_3.$$

Die Entstehung dieses Sulfürs geschieht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3(NH_2)_3 + 3HS =$$
$$= C_{12}H_{10}O_{10}(NO_3)_3(NH_2)_3S_3 + 3HO.$$

LV.

Ueber die Doppelsalze von Calciumoxalat und Chlorcalcium.

Von

J. Fritzsche.

(Aus d. Bullet. de l'Acad. Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg. T. VII.)

In einer im Jahre 1856 in den Annalen der Chemie und Pharmacie publicirten Abhandlung über die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden beschreiben die Herren Souchay und Lenssen das Verhalten des Calciumoxalats zu Salzsäure*), und kommen dabei auch auf das von mir im Jahre 1833 entdeckte und in Poggendorff's Annalen, Bd. XXVIII, p. 121, beschriebene Doppelsalz von Calciumoxalat und Chlorcalcium zu sprechen. Sie sagen daselbst, Bd. C, p. 317: „Trägt man in auf 100° C. erwärmte stark rauchende Salzsäure (von 1,20 spec. Gew.) so lange oxalsauren Kalk ein, als derselbe sich noch darin löst, und lässt langsam erkalten, so erhält man eine krystallinische Masse. Dieselbe stellt ein Doppelsalz dar von oxalsaurem Kalk mit Chlorcalcium, und zwar nicht das von Fritzsche entdeckte, welches auf 2 Aeq. Chlorcalcium 1 Aeq. oxalsauren Kalk enthält, sondern ein Doppelsalz, was nach der Formel $2\left.\begin{matrix}CaO\\CaO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + CaCl + 24\,aq.$ zusammengesetzt ist. Ferner heisst es p. 319: „Es ist uns bei wiederholt ausgeführten Versuchen niemals gelungen, das Fritzsche'sche Salz zu erhalten; und da Fritzsche durchaus keine genauen Verhältnisse angegeben, unter denen er sein Doppelsalz bekommen, so wird dasselbe überhaupt nicht leicht wieder dargestellt werden können." Dieser Ausspruch ist mir erst ganz kürzlich zu Gesicht gekommen und hat mich veranlasst, meine Erstlingsarbeit im Gebiete der Chemie, welche vor länger als 30 Jahren im Laboratorio und unter den Augen meines verehrten Lehrers und Freundes Mit-

*) Dies. Journ. LXX, 358.

scherlich ausgeführt worden war, von neuem vorzunehmen. Dabei hat sich ergeben, dass nichts leichter ist, als die Darstellung meines Doppelsalzes in reinem Zustande, dass man aber eben so leicht auch Präparate von anderer Zusammensetzung erhalten kann; diese jedoch habe ich bis jetzt stets als Gemenge erkannt, welche der Hauptsache nach aus meinem alten und einem neuen Doppelsalze bestehen, zu denen sich noch Oxalsäure und zuweilen auch Calciumoxalat gesellen. Für ein derartiges Gemenge halte ich auch das von den Herren Souchay und Lenssen aufgestellte Doppelsalz, und hoffe in der folgenden ausführlichen Darlegung meiner Versuche für alles diess die Beweise zu liefern.

Obgleich ich noch von dem Präparate besitze, von welchem ich 1833 zur Analyse genommen hatte, so hielt ich doch eine Wiederholung der Analyse desselben für überflüssig, und bediente mich seiner nur zum Vergleiche mit den neudargestellten Producten; dazu aber bedurfte es einer genaueren Charakteristik des Doppelsalzes, als ich sie 1833 gegeben, und ich beginne daher mit dieser.

Mein 1833 dargestelltes Doppelsalz, das ich das alte nennen will, besteht aus farblosen Krystallgruppen, welche aus mannigfach zusammengewachsenen, durchsichtigen, blattartigen Tafeln von 1 bis 3 Mm. Durchmesser gebildet sind, und hat ganz das Ansehen eines gleichförmigen, tadelfreien Präparats; es ist ferner vollkommen trocken und geruchlos, und lässt weder durch das Mikroskop, noch durch Reagentien als welche ich Alkohol von 90 p.C. und verdünnte Salzsäure angewendet habe, irgend welche Verunreinigung erkennen. Alkohol von 90 p.C. nämlich wirkt auf das reine Doppelsalz nur sehr langsam zersetzend ein, und man kann es daher durch Abspülen damit und schnelles Entfernen des Alkohols durch getrocknetes Fliesspapier von anhängender Mutterlauge reinigen. Lässt man aber den Alkohol auf einer Glasplatte von dem damit befeuchteten Doppelsalze freiwillig abdunsten, so verliert dasselbe dabei mehr oder weniger seine Durchsichtigkeit, indem der Alkohol schwächer wird und nun schneller durch Entziehen von Chlorcalcium zersetzend einwirkt. Bei längerem Verweilen in

Alkohol selbst von 90 p.C. verliert das alte Doppelsalz ebenfalls durch Entziehen von Chlorcalcium seine Durchsichtigkeit, und in Alkohol von geringeren Stärken geht diess verhältnissmässig schneller vor sich. Aus einem freie Oxalsäure beigemengt enthaltenden Doppelsalze zieht Alkohol schnell Oxalsäure aus, und geschieht diess auf einer Glasplatte wie oben, so bildet sich auf der ganzen benetzt gewesenen Fläche eine Krystallisation von Oxalsäure. Durch Auslaugen eines solchen Präparats mit Alkohol auf einem Filter kann man die Oxalsäure schon in den ersten abfliessenden Tropfen nachweisen; da sie aber dabei wenigstens oberflächlich zersetzend auf das Doppelsalz einwirkt, so möchte sich auf dieses Verhalten wohl kaum eine Reinigungsmethode gründen lassen.

Salzsäure von 1,07 bis 1,10 spec. Gew. löst das alte Doppelsalz sowohl in reinem, als auch in Oxalsäure als Gemengtheil enthaltendem Zustande leicht und vollkommen ohne alle Anwendung von Wärme. Anders hingegen verhält sich Salzsäure von 1,01 bis 1,03 spec. Gew., welche augenblicklich eine interessante Zersetzung hervorruft. Auf den Krystallen des Doppelsalzes entstehen nämlich sehr bald Krystalle von Calciumoxalat, welche anfangs klein sind, aber schnell wachsen und in kurzer Zeit um den noch unzersetzten Kern des Krystalls eine durchbrochene Hülle bilden. In diesem Kerne nun sieht man oft andere, prismatische Krystalle sich bilden, welche wahrscheinlich dem neuen, weniger Chlorcalcium enthaltenden Doppelsalze angehören; bei hinreichender Säure verschwinden diese aber wieder und es bleibt endlich nur ein Trümmerhaufen von schön ausgebildeten Calciumoxalatkrystallen zurück, unter denen man wenigstens viele deutlich als Quadratoktaëder und die Combination desselben mit der 4seitigen Säule erkennt. Die Bildung dieser Krystalle ist die Folge einer momentanen Auflösung des Salzes als solches, und der unmittelbar darauf erfolgenden Ausscheidung des Calciumoxalats; der Vorgang ist hier also ganz derselbe, wie ich ihn bei dem Glauberit beschrieben habe, und wie dort findet die Zersetzung *in der angegebenen* Art auch hier nur bei dem *nicht der Hitze ausgesetzt* gewesenen Salze statt, während

schon das durch Trocknen eines Theiles seines Wassers beraubte Salz nur ein Skelet von amorphem Calciumoxalat giebt.

Durch Wasser wird das Doppelsalz sehr schnell milchig trübe, und unter dem Mikroskop erscheint es dabei zuerst bräunlich gefärbt; bei weiterer Einwirkung des Wassers wird es aber bald ganz undurchsichtig, und nimmt dabei, unter Beibehaltung seiner äusseren Form in seinem Innern eine strahlige Structur an, was man sowohl unter dem Mikroskope verfolgen kann, als auch durch Zerdrücken eines in der Zersetzung begriffenen Krystalls zwischen zwei Glasplatten erkennt. Dieser letztere Umstand beruht wahrscheinlich ebenfalls auf einer Bildung des neuen Doppelsalzes, Gewissheit darüber wird man aber wohl schwerlich je erlangen können, da nur zur Constatirung der Erscheinung eine ungefähr 300malige Linearvergrösserung erfordert wird.

Ein diesem früheren Präparate in Form, Ansehen, Zusammensetzung und Verhalten in jeder Hinsicht vollkommen gleiches Präparat erhielt ich nun sogleich beim ersten Versuche zur Wiederdarstellung meines Doppelsalzes. Wie damals wandte ich auch jetzt eine gerade im Laboratorio befindliche, käufliche, reine Salzsäure an, welche ein spec. Gew. von 1,14 zeigte, und erhielt, als ich in 100 Grm. derselben 10 Grm. Calciumoxalat*) auflöste, einige Stunden nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation des alten Doppelsalzes, welches sich in Salzsäure von 1,07 bis 1,10 spec. Gew. vollkommen löste und an Alkohol von 90 p.C. keine Oxalsäure abgab. Es wurde zwischen getrocknetes Fliesspapier gelegt und dieses so oft erneuert, bis das Salz ohne alle Anwendung von Wärme ein vollkommen trocke-

*) Das Calciumoxalat war durch Fällen einer heissen Lösung von Oxalsäure durch eine neutrale Chlorcalciumlösung bereitet und bildete ein krystallinisches Pulver, welches ohne Anwendung von Wärme getrocknet wurde. Eine spätere Bereitung war beim Trocknen einer starken Hitze ausgesetzt gewesen, wobei es alles Krystallwasser verloren hatte, und dieses Präparat ist unter entwässertem verstanden.

nes Ansehen hatte und durchaus keinen Geruch nach Salzsäure mehr erkennen liess.

Bei der Analyse gab dieses Präparat folgende Resultate:

2,112 Grm. wurden mit Hülfe von Wärme durch Wasser zersetzt, das ungelöst gebliebene Calciumoxalat auf einem Filter gesammelt und durch Glühen in Aetzkalk verwandelt. Es wurden 0,328 Grm. Aetzkalk erhalten, welche 0,7497 Grm. oder 35,49 p.C. Calciumoxalat entsprechen. Die wässrige Lösung wurde zuerst mit Ammoniak versetzt, wobei sie vollkonmen klar blieb, und dann durch kohlensaures Ammoniak gefällt; nachdem das Calciumcarbonat krystallinisch geworden war, wurde es auf einem Filter gesammelt und ebenfalls durch Glühen in Aetzkalk verwandelt. Es wurden 0,322 Grm. Aetzkalk erhalten, welche 0,6382 Grm. oder 30,22 p.C. Chlorcalcium entsprechen. Als Verlust ergaben sich 34,29 p.C. Krystallwasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	1833. Gefunden.	1864.
$C_2Ca_2O_4$	128	35,07	35,31	35,49
2CaCl	111	30,41	30,53	30,22
7 Aq.	126	34,52	34,16	34,29
	365	100,00	100,00	100,00

Die Bestimmung des Chlors hatte ich früher für überflüssig gehalten, der Vollständigkeit wegen habe ich aber jetzt auch sie ausgeführt und erhielt dabei von 1,350 Grm. Doppelsalz 1,055 Grm. Chlorsilber, welche 0,408 Grm. oder 0,322 p.C. Chlorcalcium entsprechen.

Mehrere andere Analysen, mit Präparaten angestellt, welche bald aus stärkerer, bald aus schwächerer Säure erhalten waren, sich aber ebenfalls frei von fremden Beimengungen zeigten, haben mir ganz dieselben Resultate gegeben, deren specielle Mittheilung ich jedoch für überflüssig halte.

Um das Salz wo möglich in grösseren, messbaren Krystallen zu erhalten, habe ich ein grösseres Verhältniss von Säure angewendet, und als ich 50 Grm. Calciumoxalat auf 750 Grm. Salzsäure von 1,14 spec. Gew. nahm, also 1 Th. auf 15 Th., erhielt ich nach 24stündigem Stehen 22 Grm.

Doppelsalz in Krystallgruppen, deren einzelne Tafeln bis 5 Mm. Durchmesser hatten. Die abgegossene Flüssigkeit setzte aber bei weiterem Stehen von neuem Krystalle ab, und nach einigen Tagen wurden daraus weitere 7 Grm. reines Doppelsalz erhalten, so dass die Gesammtausbeute 58 p.C. vom angewandten Oxalate betrug. Dieses Verhältniss ist daher zur Darstellung des alten Doppelsalzes sehr empfehlenswerth, aber auch bei dem Verhältnisse von 1 Th. Oxalat auf 20 Th. Säure findet noch Bildung von reinem, altem Doppelsalze statt. Eine solche Lösung hatte nach den ersten 24 Stunden (in der Sommertemperatur) noch nichts abgesetzt, aber bei weiterem Stehen bildeten sich darin allmählich einige Krystallgruppen, deren Tafeln bis 8 Mm. Durchmesser hatten. Mein verehrter College v. Kokscharoff hat auf meine Bitte diese, so wie auch die aus 1 Th. Oxalat und 15 Th. Säure erhaltenen Krystalle einer krystallographischen Untersuchung unterworfen und mir folgende Mittheilung darüber gemacht.

„Das Salz besteht aus sehr dünnen, rhombischen Tafeln, Blättchen oder Schüppchen und eignet sich sehr wenig zu krystallographischen Untersuchungen. Die ebenen Winkel der Tafel betragen ungefähr 79½ und 100½°. Die Mehrzahl dieser Tafeln bieten jedoch sechsseitige Figuren dar, indem ihre spitzen Winkel abgestumpft sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehören die Krystalle zum rhombischen System. Die Neigung einer sehr schmalen Fläche, welche ihrer Stellung nach als prismatische Fläche angesehen werden muss, habe ich zur breiten Fläche der Tafeln ungefähr 95° 48′ gefunden. Die Neigung einer anderen Fläche, welche ihrer Stellung nach als zu einer rhombischen Pyramide gehörig angesehen werden kann, habe ich zu derselben breiten Fläche der Tafeln ungefähr 130 bis 131½° gefunden. Alle diese Messungen sind sehr unvollkommen, und man kann ihnen daher keinen grossen Werth beilegen."

Eben so leicht wie mit Säure von 1,14 spec. Gew. gelingt die Darstellung des alten Doppelsalzes auch mit schwächerer oder stärkerer Säure, und ich habe dasselbe *in reinem* Zustande mit Säuren von 1,12 bis 1,18 spec. Gew. *erhalten*; man hat nur als allgemeine Regel zu beobachten,

dass man die Auflösung des Calciumoxalats nicht bis zur Sättigung steigert, und das gebildete Doppelsalz nicht zu lange mit der Mutterlauge stehen lässt, weil man sonst leicht eine Einmengung sowohl von Oxalsäure und von Calciumoxalat als auch von dem neuen Doppelsalze erhalten kann. Dergleichen Verunreinigungen kann man aber durch die oben angeführte Behandlung mit Alkohol und Salzsäure leicht erkennen, ausserdem aber bietet Salzsäure von 1,03 spec. Gew. noch ein specielles Mittel zur Erkennung einer Einmengung des neuen Doppelsalzes dar. Letzteres wird nämlich durch eine solche Säure nicht zersetzt, sondern vollkommen gelöst, und zwar langsam genug, um es unter dem Mikroskope noch unzersetzt neben dem schon ganz in Calciumoxalatkrystalle zerfallenen alten Doppelsalze erkennen zu können. Dieses Verhalten war die Veranlassung zur Entdeckung des neuen Doppelsalzes, und als ich nun ein eine solche Beimengung zeigendes Präparat der Behandlung mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. unterwarf, fand ich, dass diese das alte Doppelsalz sehr viel leichter löst, als das neue, und eine Methode zu seiner Isolirung war gefunden.

Die Isolirung des neuen Doppelsalzes ist mir nun namentlich aus Präparaten gelungen, welche aus concentrirten oder gesättigten Auflösungen erhalten worden waren. Man erkennt seine Gegenwart leicht beim Schütteln solcher Präparate mit Säure von 1,10 spec. Gew., und zwar dadurch, dass die Flüssigkeit durch aufgeschwemmte Krystallflitter trübe wird. Ein grosser Ueberschuss an Säure löst auch diese Flitter auf, denn sie sind darin keineswegs unlöslich, sondern nur schwerlöslicher als das Doppelsalz; man kann sie leicht abtrennen, wenn man nur wenig Säure auf einmal anwendet, und die sie aufgeschlemmt enthaltende Flüssigkeit von dem sich schnell zu Boden senkenden, noch ungelöst gebliebenen alten Doppelsalze abgiesst und nun filtrirt. Auf diese Weise ist es mir gelungen, aus drei verschiedenen Präparaten zur Analyse taugliches Doppelsalz in hinreichenden Mengen abzuscheiden, welche so übereinstimmende Resultate gegeben haben, dass über ihre Zusammensetzung *kein Zweifel* obwalten kann. Diese ent-

spricht, wie die weiter unten anzuführenden Zahlen zeigen werden, der Formel $3.C_2Ca_2O_4 + 2.CaCl + 8$ Aq.

Ich habe dieses neue Doppelsalz immer in so kleinen Krystallen erhalten, dass ihre Form nur durch das zusammengesetzte Mikroskop zu erkennen war; in trocknem Zustande hat es ein pulverförmiges Ansehen. Es bildet ebenfalls sechsseitige, blattartige Tafeln, welche nach Messungen von Herrn von Kokscharoff, die aber unter den obwaltenden Umständen nur oberflächlich ausfallen konnten, dieselben ebenen Winkel hatten, welche beim alten Doppelsalze gefunden worden waren. Von Wasser wird das neue Doppelsalz weniger schnell angegriffen als das alte, und die Zersetzung beginnt nach einiger Zeit durch Entstehung sehr kleiner Körner von Calciumoxalat auf der Oberfläche der Krystalle; diese Körner werden allmählich grösser und vermehren sich, während die Krystalle selbst verschwinden, sie bleiben aber immer so klein, dass keine genaue Erkennung ihrer Form möglich ist, und endlich bleiben nur unregelmässige Körnerhäufchen mit zerstreuten Körnern zwischen ihnen zurück. Daraus scheint nun zwar hervorzugehen, dass auch hier eine momentane Auflösung des Doppelsalzes als solches vor der Zersetzung stattfindet, wie beim alten Doppelsalze durch Säure von 1,01 spec. Gew., sie ist aber hier bei weitem weniger in die Augen fallend. Auch sie findet, aber in der angegebenen Weise nur bei dem keiner Erhitzung ausgesetzt gewesenen Salze statt, während ein bei $+150^0$ getrocknetes Präparat sich ähnlich wie das erhitzte alte Doppelsalz verhält.

Ich habe geglaubt, alle diese nur durch das Mikroskop bei starken Vergrösserungen wahrnehmbaren Erscheinungen ausführlich beschreiben zu müssen, nicht blos weil sie zur Charakteristik der in Rede stehenden Verbindungen wesentlich sind, sondern auch weil sie mit dem inneren Wesen und mit den mysteriösen Bewegungen und Wanderungen der Moleküle innig zusammenhängen, und weil ich zur Aufzeichnung ähnlicher Beobachtungen anregen möchte, welche leider noch viel zu sehr vernachlässigt werden. Obgleich das Mikroskop schon seit langer Zeit in die Chemie eingeführt ist, so ist doch sein Gebrauch, welcher auch in der

Chemie eine Fülle wissenschaftlichen Genusses darbietet, noch viel zu beschränkt.

Indem ich nun zur Analyse des neuen Doppelsalzes übergehe, werde ich dabei noch weitere, dasselbe betreffende Details mittheilen.

I. Aus einem Präparate, über dessen Bereitung ich leider keinen Nachweis geben kann, waren auf die oben beschriebene Weise und durch nachheriges Abwaschen mit Alkohol 0,461 Grm. eines pulverförmigen Doppelsalzes erhalten worden, welches sich unter dem Mikroskope als vollkommen gleichförmige, schuppige oder blättrige Krystallfragmente darstellte, und zwar theils einzelne, theils auf und an einander gewachsene Individuen. Das zu seiner Darstellung angewendete Präparat wurde durch das Mikroskop deutlich als ein Gemenge des alten Doppelsalzes mit ihm theilweise aufsitzenden Gruppen sehr viel kleinerer Krystalle von schwer zu beschreibendem, aber ganz verschiedenem Ansehen erkannt, und die Wirkung der Salzsäure auf dieses Gemenge liess sich unter dem Mikroskope deutlich erkennen und verfolgen. Die grossen Krystalle des alten Doppelsalzes rundeten sich durch Auflösen in der Säure schnell ab, während die kleinen des neuen Salzes verhältnissmässig sehr viel weniger angegriffen wurden; wenn genug Lösungsmittel vorhanden war, verschwanden erstere gänzlich, während letztere nur gleichsam angefressen erschienen, ohne jedoch irgend eine Structurveränderung erlitten zu haben.

Es wurde zuerst das rohe, gemischte Präparat analysirt und folgende Resultate erhalten.

1,158 Grm. gaben aus dem in Wasser unlöslichen Rückstande 0,250 Grm. Aetzkalk, was 0,5714 Grm. oder 49,34 p.C. Calciumoxalat entspricht. Aus der wässrigen Lösung wurden 0,131 Grm. Aetzkalk erhalten, welche 0,2597 Grm. oder 22,43 p.C. Chlorcalcium entsprechen, und die Chlorbestimmung gab 0,686 Grm. Chlorsilber, welche 0,2653 Grm. oder 22,91 p.C. Chlorcalcium entsprechen. Da nun hier die beiden Mengen Chlorcalcium sehr nahe übereinstimmend waren, so kann das Salz höchstens Spuren von freier Oxalsäure *enthalten haben*, und da ferner durch das Mikroskop

kein freies Calciumoxalat darin nachzuweisen war, so konnte das Präparat nur aus einem Gemenge der beiden Doppelsalze bestehen. Eine Einmengung von Calciumoxalat kommt aber in der That oft vor, sowohl in weniger, als auch in mehr Krystallwasser enthaltenden Krystallen, und man hat sich vor ihr zu hüten; man erkennt sie jedoch sehr leicht durch das Mikroskop, sowohl an der Form der Krystalle, als auch an ihrer Unveränderlichkeit durch Wasser und verdünnte Salzsäure.

Die aus diesem Präparate abgeschiedenen 0,461 Grm. des neuen Doppelsalzes gaben folgende Resultate: aus dem ungelösten Calciumoxalat 0,121 Grm. Aetzkalk = 60,00 p.C. Calciumoxalat; aus der wässrigen Lösung 0,039 Aetzkalk = 16,77 p.C. Chlorcalcium und 0,204 Chlorsilber = 17,12 p.C. Chlorcalcium.

II. Eine zweite Menge des neuen Doppelsalzes wurde auf folgende Weise erhalten: 10 Grm. entwässertes Calciumoxalat wurden in 81 Grm. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. gelöst, und als sich beim Erkalten einzelne kleine Krystallgruppen als weisse Pünktchen an den Wänden zeigten, die Flüssigkeit davon in ein anderes Gefäss abgegossen, in welchem sich sehr bald eine copiöse Ausscheidung feiner Krystalle einstellte. Diese wurde auf einem feinen Tuche gesammelt und ein Theil des darauf zurückbleibenden Krystallbreies auf Fliesspapier gestrichen, welches so oft erneuert wurde, bis ein trocknes Präparat erzielt wurde. Ein anderer Theil dieses Breies wurde mehrmals mit einer kleinen Menge Salzsäure von 1,10 spec. Gew. abgewaschen, und das davon ungelöst Gebliebene zuerst sorgfältig zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, dann aber noch mit Alkohol von 90 p.C. schnell abgewaschen und rasch ohne Hülfe von Wärme getrocknet. 1,000 Grm. des letzteren Präparats wurden der Analyse unterworfen und daraus erhalten: 0,263 Grm. Aetzkalk aus dem in Wasser ungelöst gebliebenen, welche 60,11 p.C. Calciumoxalat entsprechen; aus der wässrigen Lösung 0,088 Grm. Aetzkalk einerseits und 0,449 Grm. Chlorsilber andererseits, was 17,44 und 17,36 p.C. Chlorcalcium entspricht.

Das zwischen Fliesspapier getrocknete, weder mit Salzsäure noch mit Alkohol gewaschene Präparat gab bei der Untersuchung durch Alkohol einen Gehalt von Oxalsäure zu erkennen, deren Bestimmung durch Ausziehen mit Alkohol von 90 p.C. auf einem Filter vorgenommen wurde. Aus 0,300 Grm. wurde durch Verdunsten des Alkohols 0,057 Grm. oder 19 p.C. krystallisirte, wasserhaltige Oxalsäure erhalten, welche durch Fällen mit Chlorcalcium eine eine entsprechende Menge Calciumoxalat gab. Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol gab bei der Analyse, wozu er auf dem Filter mit heissem Wasser ausgelaugt wurde, 0,063 Grm. Aetzkalk aus dem durch Wasser ungelöst gebliebenen, was einem Gehalte von 59,26 p.C. Calciumoxalat entspricht; aus der wässrigen Lösung aber wurden 0,021 Grm. Aetzkalk erhalten, welche 17,13 p.C. Chlorcalcium entsprechen. Bei der Chlorbestimmung endlich wurden 0,105 Grm. Chlorsilber erhalten, aus dem sich der Gehalt an Chlorcalcium auf 16,71 p.C. berechnet. Dieser Rückstand hatte also nahezu dieselben Resultate gegeben, wie das mit Salzsäure gewaschene Präparat, und es war demnach bei diesem Darstellungsversuche ein Gemenge von ungefähr 81 p.C. des neuen Doppelsalzes mit 19 p.C. Oxalsäure und höchstens einem sehr geringen Gehalte des alten Doppelsalzes erhalten worden.

III. Zur Darstellung einer dritten Menge des neuen Doppelsalzes wurden nochmals 10 Grm. entwässertes Calciumoxalat in 85 Grm. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. gelöst, diessmal aber die Auflösung eine Nacht hindurch der Ruhe überlassen. Am anderen Morgen hatte sich darin eine harte Krystallkruste gebildet, welche aus einem Gemenge beider Doppelsalze bestand, und behufs ihrer Trennung so lange mit kleinen Mengen Salzsäure von 1,10 spec. Gew. ausgezogen wurde, bis ein vollkommen gleichförmiges durch Salzsäure von 1,01 durchaus keine Zersetzung mehr erleidendes Product erhalten worden war. Dieses bildete ein körniges, sich sandartig anfühlendes Pulver, welches nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier und nachherigem Abwaschen mit Alkohol der Analyse unterworfen wurde. Ich hatte *im Ganzen* nur 0,8 Grm. erhalten, wovon 0,807

Grm. folgende Resultate gaben. Das in Wasser unlösliche gab 0,161 Grm. Aetzkalk, welche 0,368 Grm. oder 60,62 p.C. Calciumoxalat entsprachen; die wässrige Lösung aber gab 0,054 Grm. Aetzkalk und 0,273 Grm. Chlorsilber, welche 17,63 und 17,39 p.C. Chlorcalcium entsprechen.

Giebt man nun bei allen diesen Analysen für das Chlorcalcium der Chlorbestimmung als der genaueren den Vorzug, so erhält man folgende Zahlen als Resultate:

	I.	II.	III.	Mittel.
Calciumoxalat	60,00	60,11	60,62	60,24
Chlorcalcium	17,12	17,36	17,39	17,29
Wasser (als Verlust)	22,88	22,53	21,99	22,47
	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Mittel aus diesen Zahlen stimmt aber genau mit dem durch Berechnung nach der Formel

$$3.C_2Ca_2O_4 + 2.CaCl + 8\ Aq.$$

erhaltenen, und noch genauer stimmt damit die Analyse II.

		In 100 Theilen.
$3.C_2Ca_2O_4$	384	60,09
2.CaCl	111	17,37
8 Aq.	144	22,54
	639	100,00

Demnach ist sowohl die Existenz des neuen Doppelsalzes vollkommen erwiesen, als auch seine Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. Was seine Darstellung betrifft, so ist mir dieselbe in reinem Zustande durch unmittelbare Krystallisation bis jetzt zwar noch nicht gelungen, allein ich zweifle nicht, dass auch für sie die richtigen Bedingungen sich werden ausmitteln lassen.

Gleichwie aber in dieser Hinsicht das vorliegende Thema noch nicht erschöpfend behandelt ist, so ist diess gewiss auch noch in anderer Hinsicht der Fall, wie aus einer Beobachtung hervorgeht, welche ich erst gemacht habe, als diese Abhandlung bereits gedruckt wurde. Ich fand nämlich, dass unter gewissen Umständen auch mein neues Doppelsalz durch Salzsäure von 1,01 spec. Gew. unter Ausscheidung von Calciumoxalat zersetzt wird, in welcher ich es gewöhnlich keine Veränderung hatte erleiden sehen. Bringt man nämlich auf ein Häufchen Doppelsalz auf einer Glasplatte einen Tropfen jener Salzsäure und überlässt das Ganze der Ruhe, so sieht man, dass nach einiger

Zeit das ganze Doppelsalz verschwunden ist und ein Haufwerk von Calciumoxalat seine Stelle eingenommen hat; da diess nun auch bei Säure von 1,03 spec. Gew. in ähnlicher Weise, obgleich viel langsamer und weniger in die Augen fallend, stattfindet, so muss man bei der Isolirung des Salzes die Flüssigkeit stets in Bewegung erhalten und ersteres nicht zu lange mit letzterer in Berührung lassen.

Es bleibt mir nun noch übrig, meine Meinung über das von den Herren Souchay und Lenssen aufgestellte Doppelsalz abzugeben, dessen Existenz ich durch die mitgetheilten Thatsachen durchaus nicht als hinreichend erwiesen betrachten kann, obgleich ich weit entfernt bin, die Existenz einer solchen Verbindung überhaupt *a priori* in Zweifel zu stellen.

Meine Einwendungen gründen sich zuerst auf den gänzlichen Mangel eines Nachweises darüber, dass das untersuchte Salz wirklich eine gleichmässige Verbindung und nicht ein Gemenge gewesen sei, denn es ist von keinerlei Untersuchung in dieser Hinsicht die Rede, und doch wird p. 318 gesagt: „In der Regel sind diese Krystallmassen (des Doppelsalzes) durch einzelne wenige lange Spiesse von Oxalsäure durchschossen." Da nun ausserdem weiter oben auf derselben Seite gesagt ist: „Das Salz wurde zwischen Fliesspapier so lange gepresst, bis es sich äusserlich trocken anfühlte. Es enthielt aber alsdann immer noch anhängende Salzsäure und Oxalsäure, daher die Analysen auch nicht besonders gut stimmen, so wird ein Gehalt von freier Oxalsäure sogar zugegeben, ein solcher aber musste natürlich die Menge des bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibenden Calciumoxalats auf Kosten des Chlorcalciums vermehren. Dem ist jedoch keine Rechnung getragen worden, denn es ist die Bestimmung des Chlors unterlassen worden, welche unter diesen Umständen unerlässlich war, und welche einen Maasstab für das Vorhandensein von freier Säure in dem Salze gegeben haben würde. Schon aus diesem Grunde muss die Analyse als mangelhaft bezeichnet werden, sie trägt aber möglicherweise noch eine zweite Fehlerquelle in sich durch den Zusatz von Ammon zu dem mit Wasser behandelten Salze; war ein solcher durch die

saure Reaction der Flüssigkeit geboten, so musste diesem Umstande Rechnung getragen werden, sonst aber konnte er nur schädlich sein durch Veranlassung zu einer Bildung von Calciumcarbonat auf Kosten des Chlorcalciums.

Ferner ist auch die Beschreibung des fraglichen Doppelsalzes mangelhaft, denn sie beschränkt sich auf Folgendes: „Dieses Salz wird immer in schuppigen Krystallmassen erhalten, genau wie dieselben von K. Schmidt beschrieben worden sind." Es wird also hauptsächlich auf K. Schmidt's Beschreibung hingewiesen, dieser sagt aber an der citirten Stelle (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, 307) nichts weiter hierauf bezügliches als: „Löst man frischgefälltes Kalkoxalat in Salzsäure und überlässt diese Lösung der Verdunstung bei 30—40° C., so sieht man grosse rhombische, dem Cholesterin täuschend ähnliche Tafeln von 79° 33′. Diese sind wahrscheinlich ein saures Oxalat mit Wasser." Alles weitere bezieht sich nur auf die Krystalle von Calciumoxalat, in welche diese Tafeln zerfallen, sowohl wenn die Säure verdunstet, als auch wenn man auf den dem Zerfallen nahen Krystall allmählich Wasser bringt. Dieses von K. Schmidt beobachtete Zerfallen seiner Tafeln in einen Trümmerhaufen zahlreicher Quadratoctaëder ist aber gerade charakteristisch für mein altes Doppelsalz, und da K. Schmidt's Tafeln mit letzterem auch durch den gleichen Werth der Winkel übereinstimmen, so leidet es wohl keinen Zweifel, dass sie nicht, wie er selbst meint, ein saures Oxalat mit Wasser, sondern nichts anderes, als mein altes Doppelsalz sind.

Schliesslich kann ich noch des Umstandes nicht unerwähnt lassen, dass sich in der bereits am Anfange dieser Abhandlung citirten Vorschrift der Herren Souchay und Lenssen zur Bereitung ihres Doppelsalzes ein Fehler in eine der Zahlenangaben eingeschlichen haben muss, denn man kann Salzsäure von 1,20 spec. Gew. nicht bis 100° C. erwärmen (versteht sich unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie es nicht anders gemeint sein kann), da den Angaben Daltons zufolge eine Säure von nur 1,19 spec. Gew. *schon bei* +60° C. kocht.

LVI.

Ueber die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk.

Von

J. Fritzsche.

(A. d. Bulletin de St. Pétersbourg, T. VII).

Vor langer Zeit schon habe ich die Erfahrung gemacht, dass man bei Kalkbestimmungen, unbeschadet der Genauigkeit, schneller zum Ziele gelangt, wenn man das Calciumoxalat, statt es in Carbonat zu verwandeln, durch Glühen in Aetzkalk überführt; schon durch eine gute Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge gelang mir die völlige Austreibung der Kohlensäure jederzeit sehr leicht; durch Einführung der Gaslampen in die Laboratorien aber ist diese Operation noch um vieles erleichtert worden. Bei meiner eben publicirten Arbeit über die Doppelsalze von Calciumoxalat habe ich von neuem Gelegenheit gehabt, mich von der Vorzüglichkeit dieser Methode zu überzeugen, und da ich sie nirgends empfohlen finde, so will ich hier Versuche mittheilen, welche ich über ihre leichte Ausführbarkeit angestellt habe. Ich habe mich dabei eines Platintiegels bedient, welcher bei 33 Millim. Höhe eine obere Weite von 27 Millim. hatte, und das Glühen wurde über einer Gaslampe ausgeführt, welche aus sechs in einem Kreise von 112 Mm. Durchmesser stehenden Bunsen'schen Brennern bestand; der Druck des Gases in der Röhrenleitung schwankte zwischen 12 bis 15 Mm.

I. 3,106 Grm. bei + 100° C. getrocknetes Calciumoxalat, welches durch Fällen einer heissen Lösung von Oxalsäure mit einer neutralen Chlorcalciumlösung dargestellt worden war, und ein krystallinisches Pulver bildete, wurden zuerst bei gelinder Hitze zersetzt, und dann der stärksten Hitze der Lampe ausgesetzt; als nach 15 Minuten langem Glühen der Versuch beendet worden und der Tiegel unter

einer Glocke über Schwefelsäure erkaltet war, ergaben sich 1,190 Grm. Rückstand, welcher vollkommen weiss und stark zusammengeschwunden war, mit Wasser sich stark erhitzte und in Salzsäure ohne jede Spur von Kohlensäureentwickelung löste. Es waren also 38,31 p.C. Aetzkalk erhalten worden, die Formel $C_2Ca_2O_4 + H_2O$ verlangt aber 38,35 p.C. und der Versuch hatte demnach 99,9 p.C. der geforderten Menge gegeben.

II. 1,063 Grm. desselben Präparats wurden zuerst so lange einer Hitze von 200 bis 215° C. ausgesetzt, bis dabei kein Gewichtsverlust mehr stattfand, wodurch 0,932 Grm. oder 87,68 p.C. Rückstand und 12,32 p.C. Verlust sich ergaben. Die Formel verlangt 12,33 p.C. Krystallwasser. Die rückständigen 0,933 Grm. trocknes Oxalat gaben 0,408 Grm. oder 43,77 p.C. Aetzkalk, die Formel verlangt aber 43,75 p.C. Für das wasserhaltige Salz beträgt diese Menge 38,38 p.C. also 100,08 p.C. der geforderten Menge.

III. 1,472 Grm. desselben Präparats gaben 0,565 Grm. oder 38,38 p.C. Aetzkalk, also genau das Resultat des vorhergehenden Versuches.

IV. 1,828 Grm. desselben Präparats gaben 0,701 Grm. oder 38,348 p.C. Aetzkalk, also 99,98 p.C. der geforderten Menge.

Bei allen diesen Versuchen wurde das Glühen nicht länger als 15 Minuten fortgesetzt und bei mehrmals wiederholtem Glühen in keinem Falle eine weitere Gewichtsabnahme beobachtet. Man erhält also hier in 15 Minuten ein genaues Resultat durch ein Verfahren, welches auch von dem Ungeübtesten ausgeführt werden kann, während die Bestimmung als Carbonat sowohl mehr Zeit als auch viel mehr Uebung erfordert. Wie vortrefflich auch namentlich Fresenius*) diese Methode beschrieben hat, so giebt es doch für das *ganz gelinde* Glühen, welches nach der Behandlung mit kohlensaurem Ammon vorgenommen werden soll, weder einen sichern Anhalt, noch eine scharfe Grenze. Mir hat ein so *gelindes* Glühen, durch welches *gar keine* Kohlen-

*) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 4 Auflage 1857, p. 187.

säure ausgetrieben wird, nicht gelingen wollen, denn als ich Calciumcarbonat, welches sich gegen Curcumapapier vollkommen indifferent verhielt, nur 5 Minuten lang über der Flamme eines einfachen Bunsen'schen Brenners so erhitzte, dass die Spitze der ungefähr 40 Mm. hohen Flamme noch gegen 30 Mm. vom Boden des Tiegels abstand, und nur am Boden des Tiegels ein so schwaches Glühen stattfand, dass es bei Tageslichte kaum zu bemerken war, so brachte dennoch die dem Boden zunächst liegende Schicht augenblicklich eine starke Bräunung des Curcumapapiers hervor.

Ich habe noch Versuche angestellt mit einem Tiegel von 25 Mm. Höhe und 37 Mm. oberer Weite, und bei Mengen von nicht mehr als 1 Grm. Calciumoxalat durch 15 Minuten langes Glühen ebenfalls einen vollkommen kohlensäurefreien Aetzkalk erhalten; grössere Mengen bedurften eines längeren Glühens, doch waren 30 Minuten für eine Menge von mehr als 3 Grm. schon hinreichend.

Der Umstand, dass die Austreibung der Kohlensäure aus dem zersetzten Calciumoxalate durch die feine Vertheilung des Carbonats begünstigt wird, und dass sie auch noch durch sich ausscheidende Kohle befördert werden kann, liess mich kaum erwarten, dass Calciumcarbonat eben so leicht sich vollständig zersetzen werde, allein Versuche, welche ich auch mit diesem Salze angestellt habe, sind nicht weniger befriedigend ausgefallen. Ein zu diesem Behufe durch Fällen von Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak dargestelltes Präparat wurde in dem engeren Tiegel ebenfalls leicht und vollständig in Aetzkalk umgewandelt, die dabei erhaltenen Zahlen aber sind weder unter sich so übereinstimmend ausgefallen, wie beim Oxalate, noch stehen sie mit der Berechnung hinreichend im Einklange. Auch nach dem sorgfältigsten Trocknen bei + 160° C. habe ich von einem Präparate stets zu wenig, von einem andern dagegen zu viel Aetzkalk erhalten, und zwar zuweilen über ein halbes p.C. Differenz mit der Berechnung. Es ist diess ein Umstand, der jedenfalls mit der Constitution des durch Fällung erhaltenen Calciumcarbonats zusammenhängt, und weiterer Aufklärung bedarf; augenblicklich konnte ich diesen Gegenstand nicht weiter verfolgen, führe jedoch die

erhaltenen Zahlen hier gelegentlich an, und werde wohl später einmal auf sie zurückkommen.

I. 2,018 Grm. bei + 160° getrocknetes Calciumcarbonat gaben nach 15 Minuten langem Glühen 1,122 Grm. oder 55,6 p.C. Rückstand, welcher, eben so wie bei allen folgenden Versuchen, beim Auflösen in Salzsäure keine Spur einer Kohlensäureentwickelung erkennen liess. Die Formel verlangt 56,0 p.C.

II. 2,542 Grm. bei + 160° getrocknetes Präparat gaben nach 15 Minuten 1,419 Grm. oder 55,82 p.C. Aetzkalk.

III. 1,982 Grm. bei + 160° getrocknetes Präparat gaben 1,114 Grm. oder 56,20 p.C. Aetzkalk.

IV. 4,505 Grm. bei + 190° getrocknetes Präparat gaben nach 15 Minuten langem Glühen bei einer wegen geringeren Gasdruckes bedeutend geringeren Hitze 2,818 Grm. oder 62,55 p.C. Rückstand; nachdem aber das Glühen noch 30 Minuten lang fortgesetzt worden war, ergaben sich nur 2,509 Grm. oder 55,69 p.C. Aetzkalk.

Bei noch weiteren Versuchen mit nur lufttrocknem Präparate erhielt ich folgende Resultate.

V. 3,500 Grm. hatten nach 5 Minuten langem Glühen schon 0,930 Grm. verloren, nach nochmals 5 Minuten wiederum 0,520 Grm. und endlich nach 10 Minuten noch 0,092 Grm. Als nun nochmals 15 Minuten lang geglüht wurde, fand kein weiterer Verlust mehr statt, welcher also im Ganzen 1,543 betrug; der 1,957 Grm. oder 55,91 p.C. betragende Rückstand erwies sich vollkommen kohlensäurefrei.

VI. Von 3,000 Grm. eines anderen Präparats wurden 1,658 Grm. oder 55,26 p.C. Aetzkalk erhalten.

VII. 5,000 Grm. eines anderen Präparats gaben 2,785 Grm. oder 55,7 p.C. Aetzkalk. Dieser wurde 8 Stunden lang im geschlossenen Waagekasten stehen gelassen, und hatte dabei nur 0,022 Grm. an Gewicht zugenommen, welche sich als Wasser erwiesen; man hat also nicht zu fürchten, dass ein Anziehen von Wasser oder Kohlensäure während des Wägens irgend einen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats haben könne.

Alle diese Resultate beweisen zur Genüge, dass auch die Umwandlung des Calciumcarbonats in Aetzkalk behufs

der quantitativen Bestimmung leicht ausführbar ist, und als allgemeines Resultat ergiebt sich, dass man bei der Bestimmung des Kalks als Aetzkalk weniger Gefahr läuft, unrichtige Resultate zu erhalten, als bei der Bestimmung als Carbonat.

LVII.

Ueber die künstliche Bildung von Gay-Lussit.

Von

J. Fritzsche.

(A. d. Bull. de St. Petersbourg, t. VII.)

Wenn man Lösungen von Natriumcarbonat und Chlorcalcium zusammenbringt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher ganz das Ansehen von Kieselgallerte hat, und wenn man concentrirte Lösungen in einer Flasche stark zusammen schüttelt, so erhält man eine mehr oder weniger feste Gallerte. Ueberlässt man die so erhaltene Masse der Ruhe, so verändert sie nach einiger Zeit ihr Ansehen und ihre Beschaffenheit, und zwar auf verschiedene Weise je nach der Temperatur, dem Concentrationsgrade und den gegenseitigen Mengenverhältnissen der Flüssigkeiten.

Nimmt man 10 Raumtheile einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat (von 1,185 bis 1,200 spec. Gew.) und schüttelt dieselbe mit einem Raumtheile einer Chlorcalciumlösung von 1,130 bis 1,150 spec. Gew. zusammen, so erhält man ein eben nur noch flüssiges gelatinöses Magma, welches ziemlich durchsichtig ist und keine Spur von krystallinischen Bildungen durch das Mikroskop erkennen lässt. Nach sehr kurzer Zeit aber vermindert sich die Durchsichtigkeit der Masse, während sie zugleich dünnflüssiger wird, und durch das Mikroskop erkennt man, dass diess eine Folge des Auftretens sehr kleiner, gut ausgebildeter Krystalle ist,

mit welchen sich bald die ganze Masse erfüllt. Man sieht dabei gewöhnlich die gallertartige Masse in der Flüssigkeit mehr oder weniger aufsteigen und am Boden des Gefässes eine Flüssigkeitsschicht sich bilden, was wahrscheinlich von den zahlreichen, durch das Schütteln in die gelatinöse Masse eingemengten Luftblasen bewirkt wird; bald aber fangen die Krystalle an zu Boden zu sinken, die gelatinöse Masse verschwindet allmählich immer mehr und nach ungefähr 15 Minuten hat man nur noch einen am Boden liegenden pulverförmigen krystallinischen Niederschlag und eine darüberstehende, mehr oder weniger klare Flüssigkeit. Dieser Niederschlag nun ist *Gay-Lussit*, und zwar erhält man ihn gewöhnlich nur aus gleichförmigen, gut ausgebildeten Krystallen bestehend; zuweilen jedoch scheidet sich gleichzeitig mit ihm eine kleinere oder grössere Menge körniges Calciumcarbonat aus, was sich gewöhnlich schon dadurch zu erkennen giebt, dass die über den Krystallen stehende Flüssigkeit sich nicht sogleich klärt, sondern eine Zeitlang durch aufgeschwemmtes und erst später sich absetzendes Calciumcarbonat opalisirend bleibt. Diese Verunreinigung kann man jedoch gewöhnlich leicht vom *Gay-Lussit* trennen, sowohl durch Abschlämmen mit der filtrirten Mutterlauge, oder überhaupt mit einer hinreichend concentrirten Sodalösung, als auch durch Seihen durch ein Tuch, welches hinreichend fein ist um nur das sehr fein vertheilte Calciumcarbonat durchzulassen, den *Gay-Lussit* aber zurückzuhalten. Eines solchen Tuches bedient man sich auch am besten zur Trennung des *Gay-Lussit's* von der Mutterlauge, worauf man ihn mehrmals rasch mit Wasser abspühlt, und dann durch Pressen zwischen oft erneutem Fliesspapiere schnell von aller anhängenden Flüssigkeit befreit. Durch Sammeln und Auswaschen auf einem Filter kommt man nicht so schnell zum Ziele, und setzt sich dabei der Gefahr einer beginnenden Zersetzung des Präparats aus, denn obgleich Wasser nicht sogleich zersetzend auf den *Gay-Lussit* einwirkt, so darf man ihn doch nur möglichst kurze Zeit damit in Berührung lassen.

Eine nicht weniger vollkommene Bildung von *Gay-Lussit* kann man auch durch andere als die angegebenen Mengen-

verhältnisse der obigen Lösungen sowohl, als auch mit concentrirteren Chlorcalciumlösungen und mit verdünnterer Sodalösung erreichen, wenn man dabei nur zwei Hauptbedingungen erfüllt, welche einerseits in einer gewissen Concentration der Sodalösung und andererseits in einem nicht zu grossen Verhältnisse des Chlorcalciums bestehen. So giebt z. B. ein Theil der obigen Chlorcalciumlösung auf 20 Theile gesättigte Sodalösung, ein reines Produkt, und die davon abfiltrirte Mutterlauge giebt auf neuen Zusatz von Chlorcalciumlösung neues, gleich schönes Produkt; ich konnte dies fünf Mal mit gleichem Erfolge wiederholen, beim sechsten Male aber fand schon eine geringe Ausscheidung von Calciumcarbonat statt, beim siebenten Male war sie schon sehr bedeutend, und beim achten Male endlich wurden nur noch sehr wenige Krystalle von *Gay-Lussit* gebildet, dagegen vorzugsweise kugelförmiges Calciumcarbonat. Daraus aber ergiebt sich, dass man nicht nöthig hat, die Concentration der Sodalösung bis zur Sättigung zu steigern, und in der That erhielt ich ein tadelfreies Präparat als ich unmittelbar eine gesättigte Sodalösung mit dem vierten Theile ihres Volums Wasser verdünnte und nun die entsprechende Menge Chlorcalciumlösung zusetzte.

Als ich ferner zu 100 Th. gesättigter Sodalösung 10 Th. einer Chlorcalciumlösung von 1,300 sp. G. zusetzte, erhielt ich beim Schütteln eine so steife Gallerte, dass das Gefäss umgekehrt werden konnte, und dennoch war nach 15 Minuten alle Gallerte verschwunden und fast reiner *Gay-Lussit* lag am Boden des Gefässes.

Nicht ohne Einfluss auf die Bildung des *Gay-Lussit* aus der Gallerte ist die Dauer des Durchschüttelns, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt. Es wurden drei gleiche Gemenge bereitet, ganz in derselben Proportion wie beim ersten Versuche; das eine derselben wurde 15 Secunden lang durchgeschüttelt und dann ruhig hingestellt; das zweite wurde ausserdem noch während der Umwandelung ungefähr von Minute zu Minute einmal horizontal umgeschwenkt, das dritte aber fortwährend stark durchgeschüttelt. Als nach ungefähr 15 Minuten das zweite Gemenge

vollkommen in reinen *Gay-Lussit* umgewandelt war, zeigten sich im ersten noch Reste von der Gallerte und auch kleine Mengen von Calciumcarbonat, im dritten aber war kein *Gay-Lussit* entstanden, sondern es hatte sich die Gallerte in einen sehr fein vertheilten, nicht weiter untersuchten Niederschlag verwandelt, welcher vielleicht krystallinisch war, aber wenigstens sehr undeutlich und verworren. Als jedoch dieses dritte Gemenge nun der Ruhe überlassen wurde, so verwandelte sich der Niederschlag im Verlaufe von 6—8 Stunden vollständig in reine Krystalle um, welche zwar dem Aussehen nach von den rasch gebildeten verschieden waren, nichts desto weniger aber sich bei der Analyse als reiner *Gay-Lussit* erwiesen. Eine solche langsame Bildung von *Gay-Lussit* und zwar immer in dieser letzten Form findet auch dann statt, wenn man Calciumcarbonat, sowohl frischgefälltes als auch bereits getrocknetes, mit einer concentrirten Sodalösung längere Zeit in Berührung lässt. Dabei kommt es jedoch auf den Zustand an, in welchem das Calciumcarbonat sich befindet, denn ich fand, dass ein, bereits in die rhomboëdrische Form übergegangenes Präparat keine Veränderung in Sodalösung erleidet, während ein von missglückten Versuchen zur Darstellung des *Gay-Lussit* herrührendes, mit Wasser mehrmals ausgekochtes Präparat, welches unter dem Mikroskope so fein vertheilt erschien, dass von Erkennung einer krystallinischen Form keine Rede sein konnte, beim Verweilen in Sodalösung nach Verlauf einiger Tage fast vollständig in *Gay-Lussit* umgewandelt worden war. Eben so hatte sich ein kugelförmiges Calciumcarbonat, welches sich in einer durch kohlensaures Ammoniak bei der gewöhnlichen Temperatur gefällten, verdünnten Chlorcalciumlösung nach nur 5 Minuten langem Stehen gebildet hatte, und nach dem Auswaschen auf einem Filter rasch zwischen Papier getrocknet worden war, beim Verweilen in einer concentrirten Sodalösung schon nach 10 — 12 Stunden theilweise in *Gay-Lussit* umgewandelt, und viel vollständiger war diess in derselben Zeit in einer gleichen Lösung geschehen, welcher einige Sodakrystalle zugesetzt worden waren, so dass also hierbei die Concentration der Flüssigkeit einen wesentlichen

Einfluss ausübt. Bildung von *Gay-Lussit* aus frischgefälltem Calciumcarbonat beobachtete ich in folgenden Fällen. In einer kochenden Lösung von 50 Grm. krystallisirtem Natriumcarbonat in 50 Grm. Wasser bildete sich beim Eintragen von 10 C.C. einer Chlorcalciumlösung von 1,130 sp. G., bald ein schwerer, unter dem Mikroskope als feinkörnige Flocken erscheinender Niederschlag, und als dieser mit der Flüssigkeit stehen blieb, welche bis auf ein Gesammtgewicht von 95 Grm. eingekocht war, verwandelte er sich im Laufe einiger Tage vollkommen in Krystalle von *Gay-Lussit*. Dasselbe fand in derselben Zeit statt, als ich eine grössere Menge der zum ersten Versuche angewendeten Flüssigkeiten (ungefähr 1 Liter), welche auf 50° C. erhitzt worden waren, stark zusammenschüttelte, wobei die anfangs entstandene Gallerte sich sehr bald in einen feinen Niederschlag umwandelte, der sich zu Boden setzte und beim Stehen mit nur einem kleinen Theile ihm gelassener Flüssigkeit in *Gay-Lussit* überging. Demzufolge wirkt also erhöhte Temperatur auf die Umwandlung der Gallerte in *Gay-Lussit* nachtheilig ein, und weitere in dieser Hinsicht angestellte Versuche haben diess bestätigt.

Die Krystalle des auf die angegebene Weise erhaltenen *Gay-Lussit*'s haben, wie ich bereits erwähnte, ein ganz verschiedenes Ansehen, je nachdem sie entweder schnell unmittelbar aus der Gallerte sich gebildet haben, oder langsam aus Calciumcarbonat in einer Sodalösung entstanden sind. Beide Formen gehören aber Hrn. v. Kokscharoff's Ausspruche zufolge dem monoklinoëdrischen Systeme an, und zwar ist die Form der schnell gebildeten eine Combination vom Grundprisma mit einer (negativen?) Hemipyramide, also ∞P.—P., während die der langsam entstandenen eine vollkommene monoklinoëdrische Pyramide darstellt, welche aus zwei Hemipyramiden + P und — P, ohne alle anderen Flächen, besteht. Die Krystalle der letzteren Form, welche auf den ersten Anblick eine grosse Aehnlichkeit mit Rhombenoctaëdern haben, sind fast immer bedeutend voluminöser als die der ersteren, weil sie namentlich in der Richtung der Nebenaxen eine viel grössere Ausdehnung besitzen; sie bilden daher auch im trocknen Zustande ein gröberes Pul-

ver als die Krystalle der ersteren Form, und während diese sich mehlartig anfühlen, sind jene sandartig.

Beide Arten von Krystallen habe ich der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

I. 1,581 Grm. lufttrockner, langsam gebildeter Krystalle wurden durch Erhitzen mit Wasser zersetzt, und das ungelöst gebliebene, sorgfältig ausgewaschene Calciumcarbonat zur Austreibung der Kohlensäure 15 Minuten lang auf die in meiner Abhandlung über die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk angegebene Weise geglüht, wobei 0,316 Grm. Rückstand erhalten wurden. Nach weiterem 15 Minuten langem Glühen wog der Rückstand nur 0,001 Grm. weniger, er hatte aber durchaus nicht die Beschaffenheit des aus reinem, durch kohlensaures Ammoniak gefällten Calciumcarbonate erhaltenen Aetzkalks, denn er war weder leicht zerreibbar, wie dieser, sondern bildete feste, harte Stücke, auch löschte er sich nicht mit Wasser, sondern zeigte beim Benetzen und Stehen damit weder eine Erhitzung noch ein Zerfallen. Da er nun ausserdem beim Auflösen in verdünnter Salzsäure, welches ziemlich langsam erfolgte, einen geringen Kohlensäuregehalt zeigte, und am Deckel des Platintiegels ein geringer Anflug bemerkbar war, welcher befeuchtetes Lakmuspapier augenblicklich stark bläute, so vermuthete ich einen Rückhalt von Natron darin, und ein solcher ergab sich auch als die salzsaure Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt und der Rückstand vom Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit geglüht wurde. Die dabei zurückbleibenden Chlorverbindungen gaben einen Gehalt von 0,010 Grm. Natriumcarbonat, und ausserdem waren in Folge eines grossen Gehaltes der Flüssigkeit an Ammoniaksalzen 0,003 Grm. Calciumcarbonat nicht ausgefällt worden. Das neugefällte Calciumcarbonat gab nun beim Glühen 0,296 Grm. eines ganz normalen Aetzkalks, welche 0,528 Grm. und mit obigen 0,003 Grm. 0,531 Grm. oder 33,59 p.C. Calciumcarbonat entsprechen. Aus der vom Zersetzen des angewendeten Präparats erhaltenen Flüssigkeit wurden 0,558 Grm. Natriumcarbonat erhalten, mit obigen 0,010 Grm. also 0,568 Grm. oder 35,91 p.C., und als Verlust bleiben demnach 30,55 p.C. Wasser.

II. 2,043 Grm. lufttrockner, schnell gebildeter Krystalle wurden suf gleiche Weise behandelt und bei der ersten Kalkbestimmung ein Rückstand von 0,406 Grm. erhalten, welcher sich dem obenbeschriebenen ganz gleich verhielt. Durch Auflösen in möglichst wenig Salzsäure und Fällen mit geringem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak wurden daraus 0,390 Grm. Aetzkalk erhalten, welche 0,696 Grm. oder 34,09 p.C. Calciumcarbonat entsprechen. Die abgedampfte erste Flüssigkeit gab 0,714 Grm. Natriumcarbonat, aus der zweiten aber wurden noch 0,017 Grm. davon erhalten, im Ganzen also 0,731 Grm. oder 35,78 p.C. Der Verlust betrug 30,13 p.C.

		In 100 Theilen		
		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
$\dot{C}Ca_2\dot{O}_3$	100	33,78	33,59	34,09
$\dot{C}Na_2\dot{O}_3$	106	35,81	35,91	35,78
$5H_2\dot{O}$	90	30,41	30,50	30,13
	296	100	100,00	100,00

Das Vorhandensein eines Natrongehaltes in dem erhaltenen Calciumcarbonate und der alkalisch reagirende Anflug am Deckel des Tiegels, worin dasselbe geglüht worden war, haben mich zu Versuchen über den Grund dieses Verhalhaltens veranlasst, diese sind jedoch noch nicht geschlossen und ich behalte mir ihre Mittheilung vor.

Wasser zersetzt bekanntlich den *Gay-Lussit* und zwar wirkt es, wie H. Rose durch Auslaugungsversuche gefunden hat (Pogg. Ann. 93, 609), schneller auf das entwässerte Doppelsalz ein, als auf das wasserhaltige. Beobachtet man diese Einwirkung unter dem Mikroskope, so erscheint das entwässerte Salz, wenn man sich dazu der langsam gebildeten Krystalle bedient, zuerst ziemlich gleichmässig opalisirend und etwas bräunlich gefärbt; bald aber werden die Krystalle in ihrem Innern dunkler und vollkommen undurchsichtig, und scheinen dann gleichsam mit einer bräunlichen Hülle umkleidet, unter welcher man eine körnige Masse entstehen sieht, in welche sich endlich auch die bräunliche Hülle umwandelt. Als Resultat der Zersetzung erhält man ein Haufwerk von körnigem Calciumcarbonat, ganz ähnlich wie es auch aus dem wasserhaltigen Salze entsteht, welches zuerst ganz durchsichtig ist, und

sich von der Oberfläche aus allmählich in Körnerhäufchen umwandelt. Ob auch hier eine momentane Auflösung des Doppelsalzes als solches statt findet, muss ich dahingestellt sein lassen.

Ich will nun nur noch ganz kurz einiger Versuche erwähnen, welche ich mit concentrirten Chlorcalciumlösungen angestellt habe. Lässt man in eine gesättigte Sodalösung einzelne Tropfen einer Chlorcalciumlösung von 1,400 spec. Gew. einfallen, so sinken diese zu Boden, und da sie sich dabei mit einer gallertartigen Hülle umkleiden, so breiten sie sich auf dem Boden des Gefässes zu flachen, runden Kuchen aus. Die anfangs ganz durchsichtige Hülle wird bald opalisirend, die Kuchen schwellen durch Osmose allmählich an, und nehmen eine gewölbte, brodartige Form an, endlich aber wird die Hülle an einzelnen Punkten der gewölbten Oberfläche durchbrochen und es tritt aus ihnen die um vieles verdünnter gewordene Chlorcalciumlösung heraus; da diese sich sogleich mit einer unlöslichen Hülle umgiebt, so wird dadurch die Bildung unregelmässiger fadenförmiger, nach der Oberfläche zu wachsender Anhängsel veranlasst, welche ganz das Ansehen von Stalaktiten haben. Die Hüllen der zu einem mehrmals grösseren Volumen angewachsenen Tropfen wachsen durch Krystallbildung am Boden des Gefässes fest, und bekleiden sich durch allmähliche Vermischung der beiden Flüssigkeiten auch auf ihrer ganzen Oberfläche mit Krystallen, so dass sie endlich eine feste, krystallinische Kruste bilden; ein Theil des Chlorcalciums wenigstens bleibt aber in ihnen zurück, denn wenn man sie auch nach mehrtägigem Verweilen in der Sodalösung darin zerdrückt, findet augenblicklich eine gallertartige Ausscheidung in ihrer Umgebung statt. Die krystallinische Kruste besteht aus mehrerlei Krystallen, unter denen ich *Gay-Lussit* an seiner charakteristischen Form erkennen konnte; einer weiteren Untersuchung habe ich sie nicht unterworfen und beschränke mich hier auf die Beschreibung der Erscheinung.

Setzt man einer concentrirten Chlorcalciumlösug kleine Mengen von concentrirter Sodalösung zu, und schüttelt das Gemenge stark durch, so findet, ebenso wie im umgekehr-

ten Falle, eine gelatinöse Ausscheidung statt, und auch diese wandelt sich gewöhnlich nach kurzer Zeit mehr oder weniger vollständig in Krystalle um, welche die Form höchst dünner Tafeln haben. Als ich 30 C.C. einer Chlorcalciumlösung von 1,350 spec. Gew. mit 3 C.C. einer concentrirten Sodalösung zusammenschüttelte, nahm die gelatinöse Ausscheidung schon nach 5 bis 10 Minuten Krystallform an, und die Krystalle erhielten sich bei ruhigem Stehen einige Tage lang. Allmählig jedoch bildeten sie sich in lange, dünne Prismen um, und nach einiger Zeit waren auch diese verschwunden. Ueber die Natur dieser Krystalle kann ich keine weiteren Aufschlüsse geben, denn ihre Isolirung hat mir nicht gelingen wollen. Ich glaube aber vermuthen zu können, dass sie meinem Doppelsalze von Chlorcalcium und Calciumcarbonat angehören.

LVIII.

Chemisch-technische Mittheilungen.

Von

Prof. **Bolley.**

(Vom Verf. mitgetheilt.)

1) Zur Genesis der Seide.

Aeltere und neuere Untersuchungen der Seidenfaser ergaben, dass dieselbe aus mehreren organischen Substanzen gemischt sei, die sich gegen Lösungsmittel verschieden verhalten.

Mulder, der nach Reard die erste vollständigere Untersuchung über die Seidenfaser anstellte, fand z. B. 28 bis 29 p.C. in Wasser lösliche Stoffe darin, und ungefähr 16,5 p.C. in starker Essigsäure lösliche Substanzen. Er hält den in Essigsäure löslichen Theil für *Albumin*, den in Wasser löslichen und nach dem Eintrocknen der Lösung noch lös-

lich gebliebenen, eine leimähnliche Substanz, nennt er *Seidengallerte*. E. Cramer*) zeigte, dass Eiweiss in der Seide fehle, was früher schon Städeler, in dessen Laboratorium Cramer seine Untersuchung vornahm, als wahrscheinlich aussprach.

Der Seidenleim, die Seidengallerte, kann durch längeres Kochen mit Wasser ausgezogen werden. Cramer erhielt durch längeres Kochen mit Wasser im Papinianischen Topf 66 p.C. Fibroin. Mulder bemerkte nach längerem Kochen mit starker Essigsäure einen Fibroin-Rückstand von 53—54 p.C. Wird nach Cramer die lange Zeit mit Wasser gekochte Seide, beziehungsweise der ungelöste Rückstand, noch mit concentrirter Essigsäure behandelt, so verliert er noch 6 p.C. Die Zusammensetzung des Rückstandes aber ist nach diesem neuen Verlust nicht geändert, so dass angenommen werden muss, die Essigsäure habe etwas Fibroin gelöst. Cramer beobachtete, dass selbst Wasser unter gewissen Umständen ein Lösungsmittel für das Fibroin sein könne. Wurde das mit Wasser und Essigsäure durch Kochen vollständig ausgezogene Fibroin längere Zeit der Luftberührung ausgesetzt, so liess sich durch Kochen mit Wasser auf's neue etwas davon lösen.

Die Elementarzusammensetzung des Fibroin ist nach den Analysen von

Mulder im Mittel	Städeler	Cramer a	Cramer b
C = 47,83	48,60	48,39	48,06
H = 6,54	6,40	6,51	6,02
N = 17,36	18,89	18,40	18,21
O = 28,27	26,11	27,70	27,71

Städeler stellt dafür die Formel auf: $C_{30}H_{23}N_5O_{12}$.

Die Zusammensetzung der Seidengallerte im Mittel von 2 Analysen ist nach Cramer

C = 44,32
H = 6,18
N = 18,30
O = 31,20

as sich durch die Formel $C_{30}H_{25}N_5O_{16}$ ausdrücken lässt.

*) Untersuchung der Seide und des thierischen Schleims. Inauguraldissertation. Zürich 1863.

Es wird in Cramers Abhandlung darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen den beiden Körpern eine naheliegende Relation besteht, wonach der Seidenleim ein Fibroin wäre, das 2 Atome Sauerstoff und 2 Atome Wasser aufgenommen hat.

$$C_{30}H_{22}N_5O_{12} + 2\,HO + 2\,O = C_{30}H_{25}N_5O_{16}.$$

Am angeführten Orte wird ferner gesagt, dass die Annahme, der Seidenleim sei ein oxydirtes Fibroin, dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, weil ersteres durch Luftberührung an kochendes Wasser etwas abzugeben vermöge. Ob das vom Wasser nach längerer Luftberührung aufgenommene die Eigenschaften der Seidengallerte habe, ist nicht untersucht.

Es ist mir ein Material zu andern (technischen) Zwecken zur Hand gestellt worden, das mir besonders geeignet schien, diese auch physiologisch interessante Frage näher zu studiren.

Zum Behuf der Herstellung von Angelschnüren werden im südlichen Spanien die der Verpuppung nahen Seidenwürmer getödtet und denselben der Schlauch, welcher den Seidensaft enthält, ausgerissen. Man spinnt dort sofort aus der weichen zähen Substanz die Faden, die viel gröber und stärker als die von dem Thiere selbst gesponnenen Coconfaden sind. Der Inhalt dieser Schläuche erstarrt sehr bald.

Eine Parthie dieser noch gefüllten Organe, in der s. g. Clark'schen Flüssigkeit, d. i. Alkohol und Essigsäure, eingelegt, waren mir zugestellt worden. Die Haut des Schlauches lässt sich von dem harten, elastischen, weisslichen transparenten Inhalt leicht abziehen. Dieser Inhalt wurde zur Untersuchung genommen.

Einer meiner Practicanten, Hr. Rosa aus Ofen, befasste sich mit der Aufgabe.

Zuerst wurde die Frage der Löslichkeit vorgenommen. Einige Gramme der von dem Schlauch befreiten Seidesubstanz wurden mit einem grossen Ueberschuss von starker Essigsäure wenigstens 12 Stunden lang anhaltend gekocht. Es hatten sich gelöst 8,14%. Die Seidensubstanz

[illegible] dem Schlauch [illegible] durch ebenfalls 12 stündiges Kochen mit Essigsäure 7,64 p.C.

Einige Gramme der Masse, von welcher die Schlauchhaut abgezogen war, wurden mit viel Wasser wenigstens 20 Stunden lang gekocht und in diesem Wasser gelöst gefunden 1,71 p.C.

Wenn nun einerseits früher von Städeler nachgewiesen wurde, dass das Fibroin in Essigsäure keineswegs unlöslich ist, und wenn anderseits so äusserst wenig in Wasser sich löste, so darf man wohl hieraus schon mit einiger Wahrscheinlichkeit erwarten, dass der Schlauchinhalt aus Fibroin bestehe. Um indess mehr Sicherheit über diese Frage zu gewinnen, wurde die Elementaranalyse des nach 20 stündigem Kochen mit Wasser gebliebenen Rückstandes vorgenommen und es wurde in der aschenfrei gedachten Substanz erhalten

Kohlenstoff	=	47,08
Wasserstoff	=	7,20
Stickstoff	=	17,70
Sauerstoff	=	27,02

Eine Aschenbestimmung ergab mir 0,71 p.C.

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen von Städeler, Cramer und Mulder so darf man mit Berücksichtigung des Aschengehaltes annehmen, dass die Seidenraupe in diesen Schläuchen nur Fibroin im weichen Zustande habe, und dass diess beim Einspinnen aus den beiden Höhlen unter dem Munde des Thieres in 2 sehr feinen Faden ausquillend durch Lufteinfluss oberflächlich in Seidengallerte übergehe. Farbstoff ist weder in dem frischen Inhalt des Organes noch in den Abkochungen zu erkennen. Ob Schleimsubstanz (wenn Eiweiss sich wirklich, wie ich selbst glaube, nicht findet) in dem in Essigsäure löslichen wenigen Procenten enthalten sei, ist nicht in den Kreis der zu ermittelnden Fragen gezogen worden, weil hiezu viel mehr Rohmaterial nöthig gewesen wäre, als zu Gebote stand. Das Vorhandensein von wachsartiger und fettiger Materie wurde auch nicht constatirt, aus dem gleichen Grunde, und weil diese Dinge, selbst von Mulder in

so geringer Menge gefunden, auf die Elementaranalyse fast ohne Einfluss sein mussten.

---

2) Ueber den rothen Farbstoff des Sapanholzes *).

Mit dem Namen *Brasilin* wurde von Chevreul eine krystallisirte gelbliche Substanz belegt, die er durch Behandeln des Brasilienholzes (Caesalpinia, echinata) mit Wasser, Schütteln mit Bleioxyd, Versetzen mit Leimlösung, Filtriren, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhalten hatte. Es haben sich ausser ihm Bonsdorf und später Preisser mit der Sache beschäftigt, ohne dass die Bekanntschaft dieses Körpers wesentlich gefördert worden wäre. Weil im technischen Verbrauch die Abkochungen der verschiedenen Varietäten des Fernambuk- oder Rothholzes sich beinahe gleich verhalten, d. h. hinsichtlich der Nuancen und Haltbarkeit der Färbungen keine, wenn auch hinsichtlich der Reichhaltigkeit an Farbstoff einige Verschiedenheiten zeigen, hat man angenommen, es sei im Brasilienholz, St. Marthaholz, Brasilietholz, Nicaraguaholz, Sapanholz ein und derselbe Farbstoff enthalten. Diese Annahme hat Wahrscheinlichkeit, als ausgemachte Sache aber dürfen wir sie nicht gelten lassen.

Es haben sich viele Chemiker, wie ich erfahren habe, bemüht, diesen Körper auf dem von Chevreul angegebenen Wege darzustellen, auch in meinem Laboratorium wurde dies öfter versucht, immer aber nur mit negativem Erfolg. Ich habe trotz vieler Nachfragen in chemischen Laboratorien diese Substanz nie zu Gesicht bekommen können. Es scheint, so schliesse ich aus den von mir selbst beobachteten Erscheinungen, dass dieser Körper, der im Extract sich neben einer Menge anderer unkrystallisirbarer Substanzen findet, nur unter besonders glücklichen Umständen auskrystallisirt.

---

*) Bei der Untersuchung dieses Gegenstandes war H. Dr. Greiff, mein I. Assistent, wesentlich betheiligt.

Ich habe aus einer Farbholzextractfabrik von Herrn Müller & Co. in Basel durch gütige Vermittlung des Hrn. Schlumberger, den krystallinischen röthlichen Bodensatz eines längere Zeit gefüllt gestandenen Sapanholzextractfasses erhalten, und mich durch einige Reactionen überzeugt, dass dieser Körper nichts anderes sei, als rohes *Brasilin*.

Die Reindarstellung des Brasilin erfolgte am besten durch Auflösen in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdunsten in der Wärme, bei möglichst abgehaltener Luft und Licht. Man erhält aus den im Dampftrockenkästchen stehenden Lösungen bald bernsteingelbe Krystalle, die als reines Brasilin angesehen werden können.

Dieselben sind, etwas heller, von einem Durchmesser von 1—2 Millimeter, und etwas dunkler bräunlich, von einem Durchmesser von vielleicht 5—6 Millimeter erhalten worden. Sie sind hexagonal (Rhomboeder) oder klinorhombisch (schiefe rhombische, kurze Säulen), was sich bei der unvollkommenen Ausbildung derselben nicht mit Entschiedenheit erkennen lässt.

In Wasser, Weingeist und Aether sind sie löslich. Die wässerige Lösung erscheint etwas mehr röthlich, als die weingeistige und ätherische und wird es bei längerem Stehen noch mehr. Die kleinste Spur von Ammoniak bringt eine sehr intensive karminrothe Färbung der Lösungen hervor. Lösungen fixer Alkalien und Barytwasser verhalten sich ähnlich. Weder mit Ammoniak, noch mit Alkalien konnten krystallisirte Verbindungen erhalten werden. Beim längeren Stehen und langsameren Verdunsten der weingeistigen Lösung bildeten sich neben den grösseren bernsteingelben Krystallen noch dunklere Flimmer von cantharidengrünem Glanz und Farbe. Es konnte von denselben bis jetzt nicht genug erhalten werden, um ihre Zusammensetzung zu studiren. Mit Aetzkalilösung erwärmt zeigten sie Ammoniakreaction, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, sie seien eine durch Ammoniak- (und vielleicht Sauerstoff-) Einwirkung zu Stande gebrachte Verbindung.

Von den bernsteingelben Krystallen wurden zwei Analysen gemacht. Es zeigte sich, dass sie wenig Grade über

100° C. erwärmt kein Wasser verloren, sich aber bei 130 bis 140° C. schon zersetzten.

Die Elementaranalyse ergab:

	I.	II.
Kohlenstoff	66,61	66,60
Wasserstoff	5,10	4,90

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Im Mittel gefunden.
C	44 = 264	66,66	66,605
H	20 = 20	5,04	5,000
O	14 = 112	28,28	28,395
	396		

Werden die durch Umkrystallisiren in absolutem Alkohol gereinigten Krystalle in Aldehyd oder gewöhnlichem starken Weingeist aufgenommen und die Lösung zum Verdunsten gestellt, so erhält man leicht ein Haufwerk kleiner Krystallnadeln, die in ihrem Habitus von den beschriebenen gänzlich verschieden sind. Sie gehören dem zwei- und eingliedrigen System an, sind im ganz reinen Zustand blos stroh- bis goldgelb, im nicht ganz reinen Zustande musivgoldartig von Farbe.

Ihre Zusammensetzung ist gefunden:

	I.	II.	Berechnet.	
C	62,81	62,76	44 C = 264	62,41 p.C.
H	5,45		23 H = 23	5,43 „
O	31,74		17 O = 136	32,16 „
			423	100,00 p.C.

Hiernach wären diese Krystalle $C_{44}H_{20}O_{14} + 3.HO$ Brasilin mit 3 Krystallwasser. Diese Annahme wird bestätigt durch Bestimmen des Gewichtsverlustes, den die Krystalle bei zwölfstündigem Verweilen in einer Temperatur von 80—90° C. erfahren. Er beträgt 6,61 p.C., was auf 423 Gewichtstheile 28,5 ausmacht und somit nahezu 3 Aeq. Wasser entspricht. Die gelben Krystalle wurden beim Trocknen braun; mehrere Stunden bei 110—120° C. im Luftbad gelassen, verloren sie nichts mehr an Gewicht. Vorderhand muss diese Verbindung zur Feststellung des Aequivalentes des Brasilins benutzt werden. Versuche, Verbindungen des Körpers mit Basen in festen Verhältnissen zu erhalten, erwiesen sich fruchtlos. Auch liess sich durch Spaltungsversuche nichts erreichen. Eine farblose

schwefelhaltige Verbindung wurde erhalten durch Lösen des Brasilins in doppelt-schwefligsaurem Natron und Auskrystallisiren; die Analysen führten aber zu wenig wahrscheinlichen Formeln.

Man hat früher den Farbstoff des Fernambukholzes mit jenem des Campecheholzes für identisch halten wollen, diess ist nach Obigem (unter der Voraussetzung, dass die verschiedenen Rothhölzer den gleichen Farbstoff enthalten) nicht wahr, aber auf eine interessante Beziehung zwischen beiden Körpern müssen wir doch aufmerksam machen. Zieht man nämlich das Aequivalent des letzteren vom ersteren ab:

$$\begin{array}{ccc} C_{44} & H_{21} & O_{14} \\ C_{12} & H_{14} & O_{12} \\ \hline 12 & 6 & 2 \end{array}$$

so erhält man als Rest den Phenylalkohol. Und dass diese Substanz eine Rolle in der Atomgruppe habe, wird wahrscheinlich dadurch, dass das Hämatoxylin mit Salpetersäure nach O. L. Erdmann's Angaben Oxalsäure liefert, während aus Brasilin, wie Chevreul angiebt und durch die Versuche von Greiff und mir bestätigt wird, Pikrinsäure, Trinitrophenylalkohol entsteht.

---

3) Ueber die gelben Flechtenfarbstoffe aus Parmelia parietina, Cetraria vulpina (Norwegen) oder Evernia vulpina (Alpen).

Prof. Stein in Dresden machte jüngst Mittheilung*) über einen gelben Farbstoff, den er aus der ein Jahr lang gelagerten gelben Wandflechte *Parmelia parietina* dargestellt hat. Er nennt das von ihm gefundene gelbe ment *Chrysopikrin*, und zeigt, dass es in seiner Zusametzung der *Chrysophansäure* zwar sehr ähnlich sei, aber sehr verschiedene Eigenschaften habe. Die von Stein idenen Eigenschaften des Chrysopikrin sind in der That re als die der Chrysophansäure, aber selbst die Zu-

*) urn. XCI, 100.

sammensetzung weicht wesentlich ab. Rochleder und Heldt*) fanden für die Chrysophansäure im Mittel von zwei Analysen C = 68,55 und H = 4,575, während Stein als Mittel von drei Analysen des Chrysopikrin C = 70,69, H = 4,408 erhielt. Allerdings lässt sich der Unterschied in den Analysen auf verschiedenen Wassergehalt zurückführen.

Beim Durchlesen von Stein's Abhandlung kam mir in den Sinn, ob das *Chrysopikrin* nicht in viel näherer Beziehung zu der von Möller und Strecker**) beschriebenen, in *Cetraria vulpina* gefundenen *Vulpinsäure* stehe, als zu der *Chrysophansäure*.

Ich habe schon vor mehreren Jahren, zwar mehr mit technischen Absichten, den gelben Farbstoff der *Evernia vulpina* (Syn. *Cetraria vulpina*), die in den Alpen sich so reichlich an Arven findet, in Untersuchung genommen, die Resultate aber nicht bekannt gemacht.

Mit Rücksicht auf obige Frage liess ich, seit dem Erscheinen von Stein's Arbeit, durch meinen früheren Assistenten Herrn Kinkelin aus Lindau zunächst neue Quantitäten dieses Farbstoffes darstellen und will nun seine Eigenschaften neben den von Strecker und Möller für die Vulpinsäure angegebenen beschreiben.

Vulpinsäure, Möller und Strecker:	Farbstoff von *Evernia vulpina*:
1) In Wasser, selbst kochendem, fast unlöslich.	1) Sehr schwer in kaltem, wie kochendem Wasser löslich.
2) In verdünntem Weingeist spurweise löslich.	2) In 588 Theilen 90 procent. Alkohol von 17° C.
3) Ansehnliche Mengen kochenden absoluten Alkohols bedarf es zu ihrer Lösung.	3) In 88,3 Th. kochendem von gleicher Stärke löslich; nach dem Erkalten auf 10° C. bleibt 1 Theil in 286 Weingeist gelöst.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII, 13.
**) Daselbst CXIII, 56.

Vulpinsäure, Möller und Strecker:	Farbstoff aus *Evernia vulpina*:
4) Löslich in Aether.	4) In Aether löslich.
5) Desgl. in Chloroform.	5) In Chloroform ebenfalls.
6) Schmilzt bei 100° C.	6) Schmilzt bei 110° C.
7) Bei höherer Temperatur gelber Rauch unter Hinterlassung kohligen Rückstandes.	7) Bei 120° erhält man ein gelbes Sublimat in Form kleiner Blättchen.

Obiges sind Beobachtungen von Herrn Kikelin.

Die Zusammensetzung fand derselbe zu 71,78 C und 4,56 H. Ich habe den Rest der von ihm zur Analyse verwendeten Menge zwei Mal in absolutem Alkohol umkrystallisirt und dabei Ausscheidung braungrüner harzartiger Tröpfchen bemerkt. Mit der gereinigten Substanz wurde dann die Analyse vorgenommen und gefunden:

70,74 Kohlenstoff,
4,56 Wasserstoff,

was mit dem Mittel dreier Analysen von Möller und Strecker (C = 70,6, H = 4,3) ganz gut stimmt. Ein Barytsalz nach der Methode von Möller und Strecker dargestellt enthielt 20,05 BaO, während sie 19,6 fanden.

Auch überzeugte ich mich, dass durch Kochen mit Barythydrat oxalsaurer Baryt unter Zersetzung der gelben Substanz gebildet werde, wie es Möller und Strecker für die *Vulpinsäure* fanden. Wenn Möller und Strecker aber bei längerer Einwirkung von Barythydrat im Destillat Methylalkohol erkannten, so kann ich das nicht bestätigen. Vielleicht war mir die Nachweisung dieses Körpers darum nicht gelungen, weil ich nur mit geringer Menge von Substanz arbeiten konnte. Dagegen bemerkte ich die Bildung von Tröpfchen ölartigen Ansehens, die stark nach Bittermandelöl rochen, ohne dass die Blausäurereaction erkennbar gewesen wäre. Möller und Strecker sprechen sich über die Natur dieser Oeltropfen nicht näher aus.

Die Beobachtungen, welche Möller und Strecker an der in Norwegen gesammelten Flechte gemacht haben, werden in allen wesentlichen Punkten durch die an dem

alpinischen Vorkommen dieser Pflanze gemachten bestätigt. Einer meiner früheren Practicanten, Herr Born aus Frankfurt a. O., hatte bei sehr langsamem Verdunsten einer weingeistigen Lösung von diesem gelben Farbstoffe Krystalle erhalten, die mehrere Linien lang und breit waren und das Aussehen von rhombischen Oktaëdern hatten, jenen von Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt, sehr ähnlich. Diese Krystalle gehören aber dem klinorhombischen System an, es sind nicht Oktaëder, nur je vier und vier Flächen derselben sind unter sich gleich. Diess mag zur Ergänzung der Möller-Strecker'schen Eigenschaftenbeschreibung dienen.

Wir haben uns zu fragen, ob Stein's *Chrysopikrin* und die *Vulpinsäure* identisch seien.

Stein hebt folgende Reactionen und Eigenschaften hervor.

1) *Von* 80 *p.C. Alkohol sollen* 376 *Theile* bei gewöhnlicher Temperatur und 200 beim Kochen *zur Lösung gebraucht werden.* Vergleiche oben Vulpinsäure.

2) *Bitterer Geschmack.* Ebenfalls bei Vulpinsäure der Fall.

3) *Schmelzen bei* 105°, ganz flüssig bei 140°. Siehe oben Vulpinsäure.

4) *Bei höherer Temperatur sublimirbar.* Siehe oben.

5) *Löslich in Schwefelkohlenstoff,* was die Vulpinsäure aus der *Evernia vulpina* auch ist.

6) *Wässrige Alkalien* lösen Chrysopikrin mit goldgelber Farbe, die an der Luft keine Veränderung erleidet; ganz so bei Vulpinsäure.

Stein führt ferner folgende Reactionen an, die ich mit Vulpinsäure aus der *Evernia vulpina* wiederholte:

7) Die weingeistige Lösung giebt mit *Bleizucker* keinen, mit *Bleiessig* einen gelben Niederschlag; ganz so Vulpinsäure.

8) *Eisenchlorid* färbt die Chrysopikrinlösung tiefer gelb; auch die Vulpinsäure.

9) *Alkalische Kupferlösung*; keine Kupferreduction bei beiden.

10) *Schwefelsäurehydrat* löst das Chrysopikrin mit tiefrother Farbe, und, wenn keine Erhitzung dabei stattfand, wie es scheint ohne Veränderung. Die Vulpinsäure wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure hochroth, die Lösung aber ist braunroth und wird durch Wasserzusatz blassgelb.

11) Mit *Natriumamalgam* in alkalischer Lösung wird das Chrysopikrin allmählich entfärbt und aus der Lösung lässt sich ein grünlichgelber Körper fällen, dessen weingeistige Lösung Eisenchlorid blau färbt und Brechweinstein- sowie Leimlösung trübt. Der aus der gleichen Behandlung der Vulpinsäure hervorgehende Körper ist ebenfalls grünlichgelb und nicht mehr Vulpinsäure, da er Eisenchlorid grün färbt. Mit Leimlösung habe ich es nicht versucht, da diese durch Weingeist schon getrübt wird.

12) Durch Kochen mit Chlorkalklösung bildet sich aus *Chrysopikrin* einerseits ein vorherrschend nach Bittermandeln riechendes Oel ausserdem ein schön roth gefärbtes amorphes Harz. Beides bildet sich auch aus Vulpinsäure. Der rothe Körper soll sich nach Stein in Alkohol und Aether leicht lösen; Herr Kinkelin fand, dass er in beiden schwer löslich sei. Stein erhielt von 5 Grm. Chrysopikrin 0,5 Grm. dieses Körpers, Kinkelin 10,2 p.C., was ganz gut stimmt.

Eigentliche Widersprüche finden sich im Obigen nicht; im Gegentheil treffen mehrere sehr bezeichnende Reactionen mit aller wünschenswerthen Genauigkeit ein, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse und die Elementarzusammensetzung. Wenn einiges nicht vollkommen stimmt, wenn z. B. Stein die Farbe des Chrysopikrin, das aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirte, roth fand, während die Vulpinsäure, auch aus dieser Lösung ausgeschieden, gelb erscheint, wie das aus alkalischen Lösungen ausgefällte Chrysopikrin, und wenn die Reaction, welche das Zersetzungsproduct durch Behandeln mit Natriumamalgam auf Eisenchlorid hervorbringt, nicht vollkommen dieselbe ist, so kann ersteres von dem Umstande herrühren, dass Stein eine Flechte benutzte, die sehr lange gelegen hatte, und letzteres darauf, dass die Einwirkung des Natriumamalgam beid Male nicht *ganz gleich* stark war. Ich nehme nicht den geringsten An-

stand, das Chrysopikrin von Stein für Vulpinsäure zu erklären, womit zugleich dargethan wäre, dass diese Säure eine allgemeinere Verbreitung in gelben Flechtenarten hat, als bis jetzt angenommen werden durfte.

Die Versuche, diese gelbe reichlich in den Arvenbeständen der Walliser und Bündtner Alpen zu findenden Flechte für die Zwecke des Färbers nutzbar zu machen, haben keinen entsprechenden Erfolg gezeigt. Der Umstand, dass der Farbstoff in Wasser fast unlöslich ist, daher alkalische Lösungen (wegen der nicht lohnenden hohen Kosten der alkoholischen) angewandt werden müssen, ist eine Erschwerung in der Anwendung. Die Niederschläge zeigen zudem wenig gesättigte und in den Nüancen sehr gewöhnliche Farben.

---

4) Der Farbstoff des Orlean.

Es wurden im Jahrgang 1861, p. 94 der Schweizerischen polytechnischen Zeitschrift die Hauptzüge einer Untersuchung des Orlean-Farbstoffs, welche von Herrn Dr. J. Piccard vorgenommen worden war, mitgetheilt. Die Resultate jener Arbeit sind im Wesentlichen der Nachweis, dass das Bixin von Kerndt ein nicht reiner Köper ist, und ein Verfahren, zur Reindarstellung dieses Farbstoffes.

Letzteres wurde von Herrn Mylius aus Frankfurt a. M. zur Darstellung einer grösseren Menge des Materials eingeschlagen. Es ist Folgendes: Behandeln von Cayenneorlean mit viel Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt abläuft, Trocknen des Rückstandes, Kochen mit starkem Weingeist, Filtriren, Abdampfen des Filtrates, Digeriren des festen Rückstandes mit Aether, wodurch er in eine leichterlösliche und eine ziemlich schwerlösliche Substanz zerfällt. Herr Piccard hatte früher die erstere Substanz durch ziemlich beschwerliche Mittel von fettartigem und einem terpentinartigen Harze gereinigt und den als rein anzunehmenden Farbstoff dargestellt. Es zeigte sich, dass dieser reine Farbstoff in Aether schwerlöslich war, dass also *wahrscheinlich* die grössere Menge desselben in dem

in Aether unlöslich gebliebenen Theile des alkoholischen Extractes geblieben sein werde, und deshalb wurde dieser Theil weiter verarbeitet. Wurde derselbe mehrmals mit Aether ausgekocht, so hinterblieb ein zinnoberrother Körper, der bei 100° C. starr blieb. Herr Dr. Piccard hatte sich früher überzeugt, dass Schmelzbarkeit in der Kochhitze des Wassers auf Beimengung jener fetten und harzigen Substanz schliessen lasse. Der wiederholt mit heissem Aether behandelte Körper wurde in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt, der entstandene Lack von der noch tiefrothen Lösung durch Filtriren getrennt und ausgewaschen, letztere aufs Neue mit Bleizuckerlösung gemischt und ein zweiter Bleilack erzeugt.

Beide mit Weingeist gut gewaschene Lacke wurden in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei, auf das der Farbstoff niedergeschlagen war, wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Die rothen Lösungen wurden mit Wasser versetzt, der entstandene rothe Niederschlag auf dem Filter gesammelt, bei 100° längere Zeit getrocknet und der Analyse unterworfen.

Farbstoff I.

0,2045 Grm. lieferten 0,4532 Grm. CO_2 und 0,1111 Grm. Wasser.

Farbstoff II.

0,2934 Grm. lieferten 0,6542 Grm. CO_2 und 0,1591 Grm. Wasser.

Diess beträgt:

	I.	II.	Mittel.
C	60,44	60,80	60,420
H	6,03	6,02	6,025
O	33,53	33,18	33,355
	100,00	100,00	100,000

Die Farbstoffe aus der ersten und zweiten Fällung mit Bleizucker waren sonach gleich zusammengesetzt, was insofern eine Bürgschaft für ihre Reinheit giebt, als sich aus Herrn Dr. Piccard's Untersuchungen ergeben hatte, dass die Bleiniederschläge bei partiellen Fällungen noch unreiner Lösungen sich verschieden verhielten.

Der analysirte zinnoberrothe Körper blieb bei 145° C. ganz unverändert.

Er ist unkrystallinisch. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung darauf, verdünnte Salpetersäure bewirkt eine Umwandlung seiner Farbe in Gelb. Durch concentrirte Salpetersäure wird er zerstört und aus der Lösung fällt nach dem Auswaschen mit Wasser ein gelber flockiger Körper nieder, der nach dem Auswaschen mit Wasser starken Moschusgeruch zeigt. Der Orleanfarbstoff verhält sich also in dieser Beziehung dem Bernsteinöl ähnlich.

Concentrirte Schwefelsäure zerstört den Farbstoff unter Kohleabscheidung.

Heisser Weingeist ist das beste Lösungsmittel für denselben, kalter Weingeist und Aether lösen wenig, Wasser fast nichts, alkalische Flüssigkeiten und Seifelösung nehmen ziemlich viel auf.

Bleiben wir bei dem Namen „Bixin", so haben wir in dieser Substanz einen rothen harzartigen Farbstoff. Diese sind bekanntlich nicht selten, Santalin, Drachenblut u. s. w. Die gefundene procentische Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{10}H_6O_4$ ausdrücken.

	Berechnet.	Gefunden.
C	60	60,420
H	6	6,025
O	32	33,355
	98	100,000

Für Bestimmung seines Aequivalentgewichtes hat sich keiner der gebräuchlichen Wege ausreichend gezeigt.

---

5) Die Soga-, Zoga- oder Coua-Rinde als Färbematerial.

Im Jahrgange 1862 der schweiz. polyt. Zeitschrift p. 142 habe ich, bei Besprechung der Färberei und Druckwaaren in der Ausstellung in London der *Patiks* oder javanischen Schutzpappeartikel in der holländischen Abtheilung gedacht und in Aussicht gestellt, ich werde bald im Stande sein, über einen zu deren Herstellung vorwiegend dienenden *braunen Farbstoff*, die Soga, eine vollständige chemische

Charakteristik geben zu können. Trotz aller Mühe, die von mehreren meiner früheren Praktikanten und Assistenten*) auf Ausscheidung eines reinen wohlcharakterisirten Pigmentes verwendet wurde, gelang es nicht, im *chemischen* Sinne völlige Klarheit über diesen Farbkörper zu gewinnen. Ich will darum nicht länger zögern, wenigstens das *Technische* und *Droguistische*, was ich beobachtet und gesammelt habe, neben einigen erheblichen chemischen Erfahrungen, die gemacht wurden, hier mitzutheilen.

Ich verdanke dem jüngstverstorbenen Prof. Dr. Th. Martius in Erlangen die folgenden Notizen aus seiner reichen Droguenkenntniss. Derselbe verglich ein von mir ihm übersandtes Stück von javanischer Sogarinde, die mir von einem Schweizerischen Zeugdrucker zugekommen war, mit den Rinden der Erlanger Sammlungen und fand, dass dieselbe die grösste Aehnlichkeit habe mit der aus Brasilien stammenden und dort sehr verbreiteten Rinde der *Rhizophora Mangle*. Die Uebereinstimmung vieler Eigenschaften beider wurde auf seine Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Schnitzlein in Erlangen durch mikroskopische Vergleichung festgestellt, ohne dass nach dessen gütigen Mittheilungen eine unzweifelhafte Identität aus dieser Untersuchung hervorgegangen wäre. Er glaubt aber, beide Rinden gehören Pflanzen der gleichen Familie an. Prof. Martius hatte 1857 unter dem Namen Couarinde eine Drogue erhalten, deren Vaterland Java war. Er erklärte mir diese und die von mir gesandte Soga für identisch. Ich habe aus den Reactionen der Extracte der beiden, der von Herrn Martius mir freundlichst überlassenen, Coua genannten, und meiner Sogarinde ebenfalls schliessen müssen, sie seien ein und dieselbe Waare. Ebenso spricht Herr Martius die Ueberzeugung aus, dass die Drogue, die sich in Katalogen tropischer Pflanzensubstanzen unter dem Namen Zoga findet, nichts anderes sei, als Soga, da, namentlich bei indischen Bezeichnungen, sehr oft das Z und S abwechselnd vorkommen.

*) Die Herren Mühlberg, Kinkelin, Schwarzenbach. *Greiff.*

Es gehören also diese Substanzen zur Gattung *Rhizophora*, deren Arten im Mutterlande vielfach ihrer Rinden wegen sowohl in der Färberei als Gerberei Verwendung finden. Unsere javanische, Soga-, Zoga- oder Couarinde stammt wahrscheinlich von *Rhizophora Candle*, deren Rinde auf Java die genannten Anwendungen in ausgedehntem Maasse finden soll.

Die Rinde ist rothbraun, mehr ins Röthliche ziehend, als alte Chinarinden, sonst aber bei oberflächlichem Anblick dieser ziemlich ähnlich. Sie kommt bis zu ½ Zoll Dicke und zuweilen noch etwas stärker vor. Herr Prof. Schnitzlein beschreibt ein Stück von 5 Millimeter Dicke wie folgt:

Die primäre Rinde misst 2 Millimeter, die secundäre 3 Millimeter. Die Korkschicht zeigt aussen eine dünne Lage von Korkzellen und darauf eine etwas dickere, welche von zarten Peridermastreifen unterbrochen ist. Hierauf folgen 3 Lagen von rostrothem Parenchym, welches mit ebenfalls 3 Lagen von primärem Bastgewebe abwechselt, zwischen welchen einzelne Krystallzellen vorkommen. Die Innenrinde zeigt ein Parenchym von dreierlei Art: *a*. Grössere Zellen mit rostrothem nicht körnigem Inhalte erfüllt. *b*. Kleinere Zellen, welche radiale keilartige Gruppen bilden, die meistens hinter und vor den Bastbündeln stehen. *c*. Mittelgrosse Zellen ohne erkennbare Ordnung füllen den übrigen Raum aus. Die Bastbündel sind zahlreich, einzeln durch Parenchym getrennt, ziemlich deutlich sowohl peripherisch als radial geordnet. Ihr Querdurchschnitt erscheint häufig länglich rund, fast eckig, auch liegen oft 2 oder 3 neben einander und sind von den grossen Zellen *a* nach der Peripherie hin begrenzt.

Die Sogarinde liefert durch Auskochen mit Wasser gegen 30 p.C. ihres Gewichtes an einem braunen, glänzenden, spröden Extract. Die heisse, etwas concentrirte wässrige Lösung scheidet beim Erkalten einen hellbraunen Bodensatz ab. Weingeist zieht die Rinde leichter aus, als Wasser. Die weingeistige Lösung wird durch Wasserzusatz gefällt. Auch Aether bewirkt eine flockige rothe Ausscheidung in der weingeistigen Lösung. Verdünnte Alkalien *lösen leicht das Extract* mit rothbrauner Farbe. Säuren

fällen den Körper wieder, wie es scheint, unverändert. In concentrirter Essigsäure wird der grösste Theil des getrockneten wässrigen Extractes gelöst. Die concentrirte essigsaure Lösung trübt sich durch Wasserzusatz.

Leimlösung wird durch das braune wässrige Extract röthlich gefällt: mit Eisenchlorid wird ein schwarzgrüner, mit Bleizucker ein braunrother, mit einfach-chromsaurem Kali ein rehbrauner Niederschlag erzeugt. Die weingeistige Lösung erträgt Säurezusatz, ohne gefällt zu werden, die wässrige nicht. Wird weingeistiges Sogaextract mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure versetzt und etwas erwärmt, so wird die braune Farbe in eine schön blutrothe umgewandelt. Leider hat diese Farbe keine Beständigkeit. Ausfällen mit einem Alkali und Wasser ergiebt einen braunen spröden Körper, ähnlich dem, welcher beim Fällen aus der weingeistigen Lösung durch Wasser entsteht; er scheint jedoch etwas weniger in kochendem Wasser löslich, ja theilweise darin selbst unlöslich geworden zu sein.

Nach längerem Kochen der mit Säure versetzten weingeistigen Lösung und Ausfällen des gelösten braunen Körpers kann in der abfiltrirten Flüssigkeit, jedoch nur spurweise, Zucker durch die Reduction des Kupferoxyds aus weinsaurer Kupferoxydnatronlösung nachgewiesen werden.

Die wässrige Lösung verwandelt eingehängte thierische Haut in Leder.

Es wurden mehrere Methoden versucht, eine gut charakterisirte zur Analyse geeignete Substanz zu erhalten. Die weingeistige Lösung von getrocknetem, mittelst heissen Wasser gewonnenen Extract wurde mit Aether versetzt, die Flocken gesammelt, mit Aether ausgewaschen, in concentrirter Essigsäure das darin Lösliche aufgenommen und mit Wasser wieder daraus gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen.

Es wurde erhalten:

	I.	II.
C	57,70	58,50
H	5,00	5,18
O	37,30	36,32

Durch Fällen der weingeistigen Lösung mit Bleizucker, Sammeln und Waschen des Niederschlags, Vertheilen desselben in Wasser und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff sollte controlirt werden, ob die Substanz rein war, indem der mit Weingeist aus dem Schwefelblei ausgezogene und zur Trockne gebrachte Körper der Elementaranalyse unterworfen wurde.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.
C	56,76	55,71
H	4,44	4,40
O	38,80	39,89

Bei diesem Mangel an Uebereinstimmung der Resultate und der Schwierigkeit, eine Substanz mit festen physikalischen Eigenschaften, die einen Anhaltepunkt hätten geben können, zu erhalten, wurde von weiterer Verfolgung der Frage der Zusammensetzung dieses Körpers abgestanden.

Unzweifelhaft gehört er in die wirre Reihe der Gerbsäuren. Am ähnlichsten scheint er sich der Kinogerbsäure zu verhalten. Hierfür spricht die Unlöslichkeit in Aether, die Farbe des Bleiniederschlags und die der Substanz an und für sich. Der Einfluss der stärkeren Säuren auf diesen Körper ist nicht ähnlich demjenigen, der bei Gallusgerbsäure beobachtet wurde, eine Spaltung. Es entsteht jedenfalls nur sehr wenig Zucker, und ein krystallisirbares Spaltungsproduct ist nicht erkennbar, es scheint vielmehr die Hauptmasse in ein den Gummisubstanzen sich näherndes Product, ein Product, ähnlich der von Stenhouse beobachteten Melangerbsäure überzugehen. Jedenfalls ist der Körper, um den es sich handelt, wenig beständig, was an anderen gerbsäureartigen Substanzen ja vielfach beobachtet worden ist.

Mit wässrigem Extract der Couarinde, das ein spec. Gew. von 1,04 hatte, wurden mehrere Färbeversuche vorgenommen. Auf ungebeizten Baumwollstoffen haftet das Braun sehr, es kann mit heissem Wasser fast gänzlich entfernt werden. Baumwolle und Wollstoffe mit chromsaurem Kali behandelt, dann durch die Farbebrühe gezogen, liefer-

ten ein sehr lebhaftes Braun, reines Zimmtbraun. Stoffe mit Zinnchlorid oder Alaunerdesalzen gebeizt, wurden ebenfalls hellbraun gefärbt. Eisenbeize giebt ein grünliches Schwarz.

Die braunen Farben sind sämmtlich sehr solide.

Aechte javanische Patiks, auf welchen nur Braun und Blau vorkommt, sind mit diesem Farbstoff und Indigo gefärbt. Die angewandte Beize ist Alaun. Es kommen solche Tücher vor, die ein gelbliches Roth enthalten. Diese Farbe wird, wie ich jetzt überzeugt bin, nicht mit Soga hervorgebracht. Ihr Verhalten deutet mehr Aehnlichkeit mit Krapppigmenten an. Vielleicht dient dazu dasjenige des Munjeetkrapps, das, wie wir durch Stenhouse's Untersuchungen erfahren, mit Thonerdebeizen ein Orange liefert*).

LIX.

Chrysopikrin, identisch mit Vulpinsäure.

Von

W. Stein.

Nachdem ich meine Arbeit über das Chrysopikrin veröffentlicht hatte, schrieb mir Prof. Strecker, dass dieser Körper der Beschreibung nach wohl Vulpinsäure sein könnte. Da ich nur noch geringe Mengen davon besass, so verschob ich die zur Erörterung dieser Frage erforderlichen Versuche, bis ich mir neues Material verschafft haben würde. Die Beschaffung der Flechte hat jedoch, wegen ihres Vorkommens an schwerzugänglichen Felsen, Schwierigkeiten, und deshalb muss ich mich, nachdem auch Prof.

*) Es wurde durch einen Versuch, der nach dem Druck obigen Berichtes angestellt wurde, dargethan, dass das wässrige, scharfgetrocknete Extract, in einem Strome von Kohlensäure der Destillation unterworfen, Pyrogallussäure, jedoch in nicht bedeutender Menge, liefert.

Bolley in Zürich seine Ansicht über das Chrysopikrin veröffentlicht hat (s. vorstehende Abhandlung) mit Angabe des Folgenden begnügen, was zwar nicht nach allen Richtungen vollständig, doch aber hinreichend ist, die Voraussetzung Strecker's zu bestätigen.

1) Zusammensetzung des Kalisalzes.

Es wurde in eine kochende alkoholische Kalilösung so viel Chrysopikrin eingetragen, bis ein Theil ungelöst blieb und hierauf filtrirt. Aus dem Filtrate schieden sich citronengelbe Krystalle des Salzes aus, dessen Lösung vollkommen neutral war.

1) 0,380 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,018 Wasser.

2) 0,181 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,043 schwefelsaures Kali.

3) 0,245 gleichfalls wasserfrei, lieferten 0,059 schwefelsaures Kali.

100 Th. der lufttrocknen Substanz von	1.	2.	3.
enthielten demnach Wasser	4,74	—	—
100 Th. der wasserfreien Substanz Kali	—	12,8	13,0

Strecker*) hat im vulpinsauren Kali 4,8 p.C. Wasser und 12,687 p.C. Kali gefunden.

Die aus der Kaliverbindung durch Salzsäure abgeschiedene, aus Holzgeist umkrystallisirte Substanz lieferte starkglänzende Krystalle von der Farbe des Jodbleis und war vollkommen aschenfrei. Bei 100° verloren dieselben kein Wasser.

1) 0,200 lieferten 0,5165 Kohlensäure.

2) 0,1975 „ 0,077 Wasser.

100 Theile demnach:

70,43 Kohlenstoff und
4,33 Wasserstoff.

Die organische Substanz war mithin unverändert in ihrer Zusammensetzung.

---

*) Liebig's Ann. CXIII, 59 ff.

2) Zusammensetzung des Barytsalzes.

Beim Eintragen von Vulpinsäure in eine holzgeistige, kochende Lösung von Barythydrat färbt sich die Flüssigkeit zuerst orange und wird bei fortgesetztem Kochen citronengelb.

1) Aus der orangefarbigen Flüssigkeit schieden sich Krystalle von anderer Zusammensetzung ab, als aus der citronengelb gefärbten. 0,072 derselben, welche bei 100° C. getrocknet waren, lieferten 0,018 schwefelsauren Baryt oder 16 *p.C. Baryumoxyd.*

2) Aus der citronengelben Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure der überschüssige Baryt niedergeschlagen. Das Filtrat war vollkommen neutral und schied bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels nadelförmige, seideglänzende, citronengelbe Krystalle ab. Beim Trocknen nahmen diese eine orange Färbung an.

a) 0,448 verloren bei 110° 0,063 Wasser.

b) 0,135 der Trockensubstanz lieferten 0,032 kohlensauren Baryt.

c) 0,245 gaben 0,070 schwefelsauren Baryt.

Hiernach waren in 100 Theilen der lufttrocknen Substanz enthalten von

	1.	2.	3.
Wasser	14,06	—	—
der wasserfreien Substanz: Baryumoxyd	—	18,37	18,76

Strecker fand 14,12 p.C. Wasser, und

1) 0,1986 bei 100° getrocknete Substanz lieferten ihm 0,0491 kohlensauren Baryt.

2) 0,4107 lieferten 0,1092 schwefelsauren Baryt.

Daraus berechnet er für 1) 19,2, 2) 19,6 p.C. Baryt.

Die letzte Zahl ist jedoch nicht richtig, denn die gefundenen Mengen entsprechen nur 17,4 p.C.

3) Verhalten beim Kochen mit gesättigtem Barytwasser.

Durch fortgesetztes Kochen mit Barytwasser wurde die Bildung von Oxalsäure und einer Säure von den Eigenschaften der Alphatoluylsäure constatirt. Doch konnte

jedenfalls wegen der geringen zum Versuche verwendeten Mengen an Material, das Auftreten von Methylalkohol nicht erkannt werden. Auch schien es mir, als ob durch fortgesetztes Kochen mit Barytwasser die Alphatoluylsäure eine weitere Zersetzung erführe. Nach dem Vorstehenden ist darüber auch kein Zweifel mehr.

In neuester Zeit hat auch, wie schon erwähnt, Prof. Bolley*) in Zürich die Identität meines Chrysopikrins mit der Vulpinsäure nachzuweisen versucht. — Interessant ist dabei aber, dass ich diese Säure aus einer Pflanze erhielt, welche von den Botanikern als eine nie oder doch nur sehr selten zur vollen Entwickelung gelangende Form der *Parmelia parietina* angesehen wird, welche Pflanze in normalen Verhältnissen die Chrysophansäure hervorbringt. Hieraus durfte auf eine nähere Beziehung in der Zusammensetzung beider Stoffe geschlossen werden, die bis jetzt noch aus den Metamorphosen derselben nicht ersichtlich ist.

LX.

Ueber ein neues Chromogen aus dem Pflanzenreich.

Von

Dr. **J. Piccard,**
Privatdocent am Schweiz. Polytechnikum.

(Aus der Schweiz. polyt. Zeitschrift.)

Im Verlauf einer zu anderen Zwecken angestellten chemischen Untersuchung gelangte ich zur Kenntniss eines sowohl in chemischer als physiologischer Hinsicht interessanten bis jetzt unbekannten, unmittelbaren, vegetabilischen Stoffes, der in die Reihe der sogen. Chromogene gehört.

*) S. vorstehende Abhandlung.

Durch concentrirte Schwefelsäure sowohl als durch kaustische Alkalien wird derselbe schön goldgelb. Seine Salze zeigen sämmtlich mehr oder weniger intensiv dieselbe Farbe. Um diese Eigenschaft anzudeuten, schlage ich für denselben den Namen *Chrysinsäure* vor.

Obgleich anzunehmen ist, dass er in anderen Pflanzengattungen und in anderen Pflanzenorganen verbreitet vorkomme, habe ich doch bis jetzt ihn nur rein gewinnen können aus Pappelblattknospen, in welchen er sich mit einem ätherischen Oele mit gelber harziger Materie und mit Salicin vereinigt vorfindet. Zuerst entdeckte ich ihn in einer amerikanischen Pappelart, *Populus monolifera*, später in ebenso grosser Menge in den Blattknospen von *Populus nigra* und *Populus pyramidalis*.

Nach verschiedenen Versuchen der Reindarstellung erkannte ich es als die beste Methode, zur Trennung des gelblichen Harzes, des letztern grosse Affinität zum Bleioxyd zu benutzen. Man erschöpft die Knospen mit Weingeist und mischt die nicht vorher concentrirte Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Wegen der sehr voluminösen Beschaffenheit dieses Niederschlages ist man zuweilen genöthigt, um bequem filtriren zu können, mit Weingeist zu verdünnen oder die Fällung nicht in einem Male, sondern in zwei oder drei Malen vorzunehmen. Obschon die reine Chrysinsäure ebenfalls durch Bleiessig fällbar ist, wird sie bei diesem Verfahren doch durch die grosse Menge von frei werdender Essigsäure in Lösung gehalten. Die harzige Materie wird auf diese Weise nicht vollständig entfernt. Die weingeistige bleihaltige Lösung muss mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Niederschlag getrennt, durch Destillation vom Weingeist befreit, mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure und des Salicin ausgewaschen, wieder gelöst und nochmals mit Bleiessig versetzt werden. Die Flüssigkeit wird nach Entfernung des Niederschlags und Einleiten von SH zur Fällung des Bleis und Abfiltriren von Schwefelblei sich selbst ruhig stehend überlassen.

Nach einiger Zeit bildet sich darin ein weisses Pulver, das durch wiederholte Lösung in Alkohol und Krystallisation gereinigt wird.

Die klebrige gelbe Substanz bleibt, da sie viel löslicher ist, in der Mutterlauge.

Hat man bei der Reinigung jede Einwirkung ammoniakalischer Dämpfe vermieden, so ist der Körper fast vollständig farblos. Er krystallisirt in dünnen zerbrechlichen Tafeln, ist in kochendem Alkohol leicht, in kaltem weniger, ebenfalls wenig in Aether, in Wasser fast gar nicht löslich. Die Reaction der Lösung auf Lakmus ist sehr schwach.

Er wird mit schön gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, in Kali, Natron und Ammoniak gelöst. Die gleiche Farbe nimmt er gemischt mit Baryt- oder Kalkwasser an, worin er aber nur sehr wenig löslich ist.

Durch rauchende Salpetersäure wird er anfangs gelb gefärbt, dann vollständig zersetzt. Eisensalze werden schmutziggrün durch denselben gefällt. Salzsäure und Essigsäure sind beinahe ohne Wirkung darauf. Seine ammoniakalische Lösung reducirt weder Silber- noch Kupfersalze.

Durch Bleizuckerlösung wird er nicht aus alkoholischer Lösung gefällt. Bleiessig aber bringt nach wenig Minuten einen leichten Niederschlag hervor.

Wird die Lösung in gewöhnlicher Temperatur mit Chlorkalklösung zusammengebracht, so wird sie gelb, bei erhöhter Temperatur aber geht sie in ein sehr beständiges Orange über.

Die krystallisirte Chrysinsäure enthält kein Wasser und kann ohne die geringste Veränderung auf 200° C. erwärmt werden; noch etwas stärker erwärmt sublimirt sie in feinen Nadeln und zersetzt sich zuletzt unter Zurücklassung von viel Kohle.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent derselben entsprechen der Formel $C_{22}H_8O_6$, wie aus nachfolgenden analytischen Daten hervorgeht.

I. Das Präparat aus *Populus monolifera*.

0,1676 Grm. lieferte 0,4295 Grm. CO_2 und 0,0630 HO (0,0008 Asche).

II. Das Präparat aus *Populus pyramidalis*.

0,2564 Grm. lieferte 0,6605 Grm. CO_2 und 0,0947 HO. (Keine Asche).

	Gefunden. I.	II.	Berechnet. III.
Kohlenstoff	70,23	70,26	70,21
Wasserstoff	4,20	4,10	4,26
Sauerstoff	25,57	25,64	25,53

Chrysinsaures Kali scheidet sich beim Erkalten oder langsamen Verdunsten im luftleeren Raume aus einer concentrirten Lösung von Chrysinsäure in Kalilösung in feinen Nadeln ab. Zur Analyse konnte von dem Salze nicht genug erhalten werden, weil es als sehr löslich nicht gewaschen und von anhängendem Kali befreit werden kann.

Chrysinsaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Verdunsten einer ammoniakalischen Chrysinsäurelösung unter der Luftpumpe, in kuglichen Massen, die aus kleinen Nädelchen bestehen. Auch diese Salze wurden nicht analysirt.

Chrysinsaurer Baryt wird rein erhalten durch Eingiessen einer kochenden alkoholischen Chrysinsäurelösung in einen Ueberschuss von Barytwasser, Absitzenlassen des gelben Niederschlags, Sammeln auf dem Filter und Auswaschen mit viel Wasser, Kochen mit viel Wasser,*) Filtriren und Trocknen des gewaschenen Rückstandes bei 100°.

0,115 Grm. liessen 0,046 BaO, CO_2, was 27,91 p.C. Ba entspricht. Die Formel $C_{22}H_7BaO_6$ verlangt 26,81 p.C.

Ein Versuch, das Barytsalz durch Fällen von Barytwasser mit ammoniakalischer Lösung von Chrysinsäure hervorzubringen ist nicht gelungen, weil der Niederschlag sich bald schwärzte, was auf Zersetzung schliessen lässt. Auch durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt liess sich das Salz nicht darstellen.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit derjenigen der in neuerer Zeit in mehreren Flechten-

---

*) Der zuerst entstehende Niederschlag scheint ein Gemisch eines neutralen Salzes mit einem basischen oder vielleicht mit Baryt zu sein, der durch den Alkoholzusatz unlöslich wurde. Weil das basische Salz schwer löslich in kaltem Wasser ist, muss gekocht werden, wodurch sich die Menge des nicht ganz unlöslichen neutralen Salzes bedeutend vermindert. Es bildet sich dabei etwas kohlensaurer Baryt, wie leicht begreiflich ist, und dessen Gegenwart erklärt den kleinen Baryt-Ueberschuss von 1 p.C.

arten entdeckten Vulpinsäure, so muss man über die Aehnlichkeit zwischen beiden staunen. Möglich ist es, das man später Beziehungen zwischen beiden Körpern auffindet, identisch sind sie jedenfalls nicht.

Nach Bolley schmilzt die Vulpinsäure bei 110° und sublimirt bei 120—125° C., sie ist gelb und wird durch Kochen der Flechten mit Kalkmilch erhalten. Die Chrysinsäure bleibt noch bei 200° unverändert, ist farblos und in Kalkmilch fast unlöslich.

Hallwachs*) hat früher schon die Pappelknospen in Untersuchung genommen und einen krystallisirenden Körper gefunden, der einige Eigenschaften mit der Chrysinsäure gemein hat, unter anderen die, mit Schwefelsäure sich gelb zu färben. Derselbe kann aber nicht mit Chrysinsäure verwechselt werden, da er nach Hallwachs in heissem Wasser leicht löslich sein soll und eine Zusammensetzung hat, die im Mittel von 2 Analysen

C	62,50
H	5,87
O	31,63
	100,00 hat.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, dass zwischen der Chrysinsäure und dem Chlorophyll eine Beziehung stattfinde, wenigstens zeigen die Pflanzenorgane, die grün werden sollen und nur wegen Lichtmangels ungefärbt blieben, dieselben Reactionen, wie die Chrysinsäure; so z. B. die Kartoffelschossen, die sich im Dunkeln gebildet haben, deren Spitzen allein grün werden, welches gerade der Theil ist, der allein auch durch Schwefelsäure und Alkali gefärbt wird. Um zu einer vollständigeren Kenntniss des Körpers zu gelangen, seine Rolle im Pflanzenorganismus, so wie seine Beziehungen zu anderen Pflanzenpigmenten, wie Quercitrin, Morin, Maclurin u. s. w. kennen zu lernen, sind noch seine Zersetzungsproducte zu studiren, was in einer späteren Arbeit geschehen soll.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. CI, 372. u. dies. Journ. LXXI, 117.

LXI.

Ueber die Zusammensetzung des Coniins.

Von

J. G. Gentele.

Die Versuche von Wertheim (dies. Journ. Band LXXXVI, p. 265) zeigen, dass das Coniin das einfache Amid eines Alkohols ist, welches derselbe $C_{16}H_{14}O_2$ schreibt, und uneigentlich Conylenoxyd nennt. Derselbe ist jedenfalls ein dem Phenyloxydhydrat

$$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, HO$$

gewissermassen homologer Alkohol, welcher keine davon sich ableitende aber andere Säuren als Zersetzungsproducte, aber sich vielleicht verharzendes Aldehyd geben kann, wie die Einwirkung oxydirender Körper auf das Coniin zeigt. Man kann dem Coniin-Alkohol einstweilen die Formel $CHC_{12}H_9 + COC_2H_3, HO$ geben, welche mit der für das Phenyloxyd Aehnlichkeit hat.

Nun ist das Coniin davon Derivat.

$$CHC_{12}H_9 + COC_2H_3, HO + NH_2 =$$
$$CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3 + 2HO.$$

Wertheim's Azoconydrin ist entstanden nach der Gleichung

$$CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3 + 2NO_3 + HO =$$
$$CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3, NO, HO + NO_5.$$

Die Bildung von NO_5 ist beobachtet, die Anwesenheit des HO nicht besonders dargethan.

Bei der Zersetzung dieser Verbindung, wo NO, HO die Stelle einer Säure, z. B. SO_3, HO vertritt, mit HCl hat man folgende einfache Gleichung

$$2(CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3, NO, HO) + 2HCl =$$
$$2(CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3, HCl) + N + NO_2$$

salzsaures Coniin

2NO zersetzen sich in $NO_2 + N$. Beide sind nachgewiesen.

Bei seiner Zersetzung in höherer Temperatur wurde HO und N frei nach der Gleichung

$$CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3, NO, HO =$$
$$(CHC_{12}H_9 + CHC_2H_3) + 2HO + N.$$

Conylen, entsprechend $C(C_4H)_2 + CHC_2H_3$ Benzin.

Das daraus hergestellte Bromconylen ist wohl

$$CHC_{12}H_9 + CBrC_2H_3, HBr,$$

das sich nach folgender Gleichung mit KO zersetzte.

$$CHC_{12}H_9 + CBrC_2H_3, HBr + 2KO =$$
$$CHC_{12}H_9 + COC_2H_3, HO. + 2KBr.$$

Conyl-Alkohol.

Das Coniin muss sich daher nach Umkehrung der Formel in $NH_2(CHC_{12}H_9 + CC_2H_3 = NH_2C_{16}H_{13}$ wie das Anilin gegen Säuren etc. verhalten, Coniide wie Anilide u. s. w. geben, und in NH_2 lassen sich die 2 At. H durch

$$(CH_2 + CH)(CHC_2H_3 + CH)$$
$$(C_2H_3) \qquad C_4H_5$$

etc. vertreten.

Das Conydrin ist aber das Amid des Glykolalkohol

$$CHC_{12}H_{11} + CO, HO + CH_2 + CO, HO.$$
$$= CHC_{12}H_{11} + CAd, + CH_2 + CO, HO,$$

wovon der eine Alkohol statt der Säure mit dem Amid des andern verbunden ist. Bei der Erhitzung geht die Zersetzung in Coniin nach folgender Gleichung vor sich:

$$CHC_{12}H_{11} + CAd + CH_2 + CO, HO =$$
$$CHC_{12}H_9 + CAd(CH_2 + CH) + 2HO$$
$$= CHC_{12}H_9 + CAdC_2H_3 + 2HO.$$

Die Reduction ist durch H in dem Kohlenwasserstoffe selbst erfolgt.

Die Bildung der Buttersäure aus dem Coniin kann erfolgen, wenn $C_{12}H_9 = (CHC_4H + CC_6H_7)$ ist. In dieser Beziehung ist das Conydrin der Base

$$CH_2 + CAd, CH_2 + CO, HO$$

einer der von Würtz hergestellten Glykolbasen homolog.

Aus dieser Zusammensetzung und aus dem Verhalten des Conydrins in der Wärme folgt ausserdem noch, dass es durch disponirten H die Basen $CHC_{12}H_{11} + CAdC_2H_3$ liefern wird, in welche auch das Coniin übergehen wird, und wahrscheinlich sind die Producte, welche durch Einwirkung von J, Br, Cl auf Coniin erhalten werden

$$CHC_{12}H_9Br_2 + CAdC_2H_3.$$

Durch die Einwirkung von 1 und 2 At. $CHBr + CHC_2H_3$ auf das Coniin und Conydrin werden die 1 oder 2 At. H in Ad durch $CH + CHC_2H_3 = C_4H_5$ ersetzt, d. h. es entsteht dasselbe Derivat des Alkohols $CHC_{12}H_9 + COC_2H_3, HO$, welches entstehen würde, wenn anstatt HAd auf denselben beziehungsweise Aethylamin $NH_2C_4H_5$ oder Biäthylamin $NH(C_4H_5)_2$ bei seiner Bildung eingewirkt hätte.

LXII.

Ueber das Piperidin.

Von

J. G. Gentele.

Die Bildung des Piperidins aus Piperin zeigt schon, dass das Piperidin eine dem HAd homologe Base ist, welche das Amin eines Alkohols ist, dessen Kohlenwasserstoffe unbekannt sind, und das einstweilen mit aller Sicherheit als $NH_2C_{10}H_9$ geschrieben werden kann. Indessen ist es wahrscheinlich, dass diese Base ähnlich dem Coniin zusammengesetzt ist, und ihr die Formel $CHC_6H_5 + CAdC_2H_3$ zukommt, wornach sie von dem Alkohol $CHC_6H_5 + COC_2H_3, HO$ herrührt, welcher ohne Zweifel noch daraus wird dargestellt werden. Nach dieser Homologie mit dem Coniin sollte man vermuthen, dass durch Einwirkung von NO_3 auch ein homologes Zersetzungsproduct entstehen würde; allein erwägt man, dass das Anilin, je nach Umständen mit NO_3 in wässriger oder weingeistiger Lösung in der Wärme und Kälte ebenfalls verschiedene Producte liefert, so ist es noch nicht ausgemacht, ob nicht unter Umständen auch ein homologes Product des Piperins gegenüber dem Coniin erzielt werden könne.

Hier soll nur versucht werden, das von Wertheim (dies. Journ. XCI, 146) erhaltene Resultat seiner Versuche *anders zu* deuten. Derselbe erhielt durch Einwirkung von

NO_3 ein Product, dem er die Formel $C_{10}H_{10}NNO_2$ giebt, eine Verbindung, in welcher 1 At. H im Piperin durch NO_2 vertreten ist.

Ich habe schon in meinen früheren Abhandlungen darauf hingewiesen, dass solche Substitutionen auf ganz andere Weise gedeutet werden müssen.

Nitrobenzol nemlich ist nicht $C_{12}H_5(NO_4)$ sondern $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, NO_3$ salpetrigsaures Phenyloxyd, durch disponirten H entsteht $C(C_4H_3)_2 + CAdC_2H_3 =$ Anilin. Binitrobenzol ist nicht $C_{12}H_4(NO_4)_2$ sondern

$$C(C_4H)_2 + CO, NO_3, CH_2 + CO, NO_3.$$

Der salpetrigsaure Glykoläther, welcher durch Reduction mit H $C(C_4H)_2 + CAd, CH_2 + CAd$ das Phenyldiamin Hofmann's giebt. Das Nitranilin ist nicht $NC_{12}H_6(NO_4)$ sondern $C(C_4H)_2 + CAd + CH_2 + CO, NO_3$ welches durch disponirten H gleichfalls $C(C_4H)_2 + CAd, CH_2 + CAd$ giebt.

Geht man nun von dieser Betrachtungsweise aus, so ist die von Wertheim dargestellte Verbindung

$$CHC_6H_5 + CAd, CH_2 + CO, NO$$

worin NO die Stelle einer Säure vertritt, und diess wird sich, wenn es so ist, bestätigen, wenn das Piperin mit rauchender NO_5 die Verbindung $CHC_6H_5 + CAd, CH_2 + CO, NO_3$ entsprechend dem Nitranilin giebt.

Noch eine andere Auffassungsweise ist indessen möglich. Es ist zwar das Amid von $NO_3 = NO_2Ad$ nicht bekannt und vielleicht schwierig darstellbar. Allein sowie auch das Formylamid $CO_2 + CAdH$, lange nicht erhalten wurde, so kann es auch hier der Fall sein. Das Piperidin giebt den Aniliden entsprechende Piperide, wie schon die Zersetzung des Piperins in Piperidin und Piperinsäure ausweist. Dann kann auch $NO_2(NHC_{10}H_9)$ das Piperid der salpetrigen Säure sein.

Dass es dem so ist, scheint aus Folgendem hervorzugehen.

Wäre nemlich die Verbindung

$$C_{10}H_{10}N, NO_2 = CHC_6H_5 + CAd + CH_2 + CO, NO$$

so würde durch ihre Reduction wie beim Nitranilin die Base $CHC_6H_5 + CAd, CH_2 + CAd$ entstehen; aber es ent-

stand nicht diese, sondern HAd und Piperidin nach der Gleichung:

$$NO_2(NHC_{10}H_9) + 4H = NH_3 + NH_2C_{10}H_9.$$

Auch spricht für diese Zusammensetzung das Verhalten des salzsauren Gases, mit dem die Zersetzung nach folgender Gleichung Statt hat.

$$NO_2(NHC_{10}H_9) + 2HCl = NO_2Cl + NH_2C_{10}H_9, HCl.$$

welche Reduction hier durch die Affinität des Piperidins zu HCl, und die des Cl zu NO_2 um NO_2Cl zu bilden, bewirkt worden ist.

Es wird möglich sein, andere Amide von NO_2 gerade mit Hülfe von NO_2Cl darzustellen, z. B.

$$NO_2Cl + 2HAd = NO_2Ad + HAd, HCl.$$

Es wird nicht nöthig sein, auf analoge Verbindungen hinzuweisen, da unter den vielfach abgehandelten Substitutionen durch NO_4 und NO_2 wo sie behauptet worden ist, sich solche Homologien vorfinden.

LXIII.

Ueber Aepfelsäure.

Von

J. G. Gentele.

Ich habe derselben in meinen früheren Abhandlungen die Formel $CHO + COC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO$ gegeben, und für zweifach oxalsaures Aldehyd erklärt. Meines Wissens ist ihre synthetische Darstellung noch nicht gelungen, und die Aethyloxalsäure

$$COH + CHC_2H_3, CO_2 + CO, CO_2 + CO, HO$$

giebt bei der Oxydation nur Aldehyd und CO_2 wie die Aepfelsäure selbst. Indessen kann dieselbe als Derivat folgender Verbindung angesehen werden.

Wird man nemlich Aethyloxydnatron

$$COH + CHC_2H_3, NaO$$

auf den sogenannten einfach-chlorwasserstoffsauren Glykoläther einwirken lassen, nemlich auf

$$CH_2 + CO(CH_2 + CCl), HO$$

der identisch ist mit dem einfach chlorirten Aethylalkohol, so wird man die folgende Verbindung erhalten nach der Gleichung:

$$CH_2 + CO(CH_2 + CCl), HO + CHO + CHC_2H_3, NaO$$
$$= (CH_2 + CO)CHO + CHC_2H_3, + CO_2 + CO, HO) + NaCl$$

d. h.: $CHO + CHC_2H_3, CH_2 + CO +$
$CH_2 + CO, HO$

eine Verbindung eines Atoms Aethyloxyd + 1 At. Glykoloxyd + 1 At. Glykolalkohol; von dieser Verbindung ist nun Aepfelsäure Derivat, und es gelänge vielleicht durch Oxydation derselben, die Aepfelsäure herzustellen, wobei das Aethyloxyd in Aldehyd, und die Glykolalkohole in Oxalsäure übergeführt werden müssten, was durch einfache Substitution von 5 At. H durch 5 At. O erfolgen würde.

Meines Wissens ist die Oxydation des sogenannten chlorwasserstoffsauren Glykoläthers

$$CH_2 + CO(CH_2 + CCl), HO$$

und der entsprechenden Brom- und Jodverbindung noch nicht untersucht worden. Man hat aber aus

$$CH_2 + CO(CH_2 + CCl)HO + 2O$$
$$= CHO + CO(CH_2 + CCl)\ \text{Aldehyd}$$
$$CHO + CO(C_2H_2Cl) + 2O =$$
$$CO_2 + CO(C_2H_2Cl)HO = \text{Chloressigsäure}$$

zu erwarten, auf welche Umstände ich hier nur aufmerksam machen will, sodass also der Alkohol der Chloressigsäure ebenso existirt, als der der Essigsäure und nur nicht erkannt gewesen ist.

LXIV.

Notizen.

1) Ueber einige Reactionen des Monochloräthers.

Herr Prof. Bauer hat der Wiener Akad. d. W. hierüber folgende Mittheilung gemacht:

1) Der Monochloräther $\left.\begin{matrix}C_2H_4.Cl\\C_2H_4.Cl\end{matrix}\right\}O$ wird bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkohol und essigsaurem Kali nach folgender Gleichung zerlegt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O=KCl+\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5O\\C_2H_4\quad\quad Cl\end{matrix}\right\}O.$$

Es entsteht somit neben Chlorkalium und Essigsäure ein neuer Körper, welcher als Aether zu betrachten ist, in welchem an die Stelle des einen Atomes Wasserstoff *Chlor*, an die Stelle eines anderen Wasserstoffatomes jedoch der Rest: C_2H_5O das *Oxäthyl* getreten ist. Dieser Körper stellt eine angenehm riechende und bei 155° C. siedende Flüssigkeit dar, welche übrigens vor kurzem von Lieben unter den Producten der Einwirkung des Natriumalkoholates auf Monochloräther aufgefunden wurde, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

2) Wasserfreies Silberoxyd wirkt sehr energisch auf Monochloräther ein und es entsteht ebenfalls, namentlich wenn der Monochloräther in ätherischer Lösung angewendet wird, das soeben genannte neue Substitutionsproduct des Aethers.

3) Trocknes essigsaures Silberoxyd wirkt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf Monochloräther ein und unter den Producten dieser Reaction wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_3OO\\C_2H_4\quad\quad Cl\end{matrix}\right\}O$ aufgefunden; dieser Körper ist wieder als Monochloräther zu betrachten, in welchem ein Atom *Chlor* durch das einatomige Radical $C_2H_2O_2$ das *Oxacetyl* vertreten ist. Diese Verbindung hat

einen scharfen Geruch, siedet bei etwa 170° C. und wird beim Destilliren schwach, vollständig und unter Bildung von Essigäther aber bei der Behandlung mit Kalilösung zersetzt.

4) Ameisensaures Bleioxyd wirkt in einer ähnlichen Weise wie essigsaures Silberoxyd auf den Monochloräther ein, nur geht hier die Reaction weit langsamer vor sich.

Die hier mitgetheilten Versuche erlauben zu hoffen, dass im Allgemeinen die Salze der fetten Säuren auf den Monochloräther so einwirken, dass Verbindungen von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_2 . C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_2H_4 \qquad Cl \end{matrix}\right\} O$ gebildet werden, und sollte es gelingen, auch das zweite Atom Chlor durch Säurereste von der Formel $C_nH_{2n-1}O_2$ zu vertreten, so müssten Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_2H_4 . C_nH_{2n-1}O_2 \end{matrix}\right\} O$ entstehen. Diese Verhältnisse werden den Gegenstand einer spätern Mittheilung bilden.

---

2) Phosphorescenz der Cucuyos.

Pasteur hat im Spectroscop das Licht eines leuchtenden Käfers der Gattung *Pyrophorus* untersucht. (Compt. rend. LIX, p. 509). Diese Käfer sind in Mexico sehr häufig und dort unter dem Namen Cucuyos bekannt. Die mexicanischen Damen benutzen sie als Schmuck, ernähren sie mit Zuckerrohr und baden sie sorgfältig ein oder zwei Mal täglich.

Das Licht, welches die kleinen Körper verbreiten, die der Käfer auf dem Kopfe trägt, ist besonders, wenn das Thier ein wenig erregt wird, oder wenn man es in eine Schale mit Wasser bringt, so lebhaft, dass man in der Dunkelheit in geringer Entfernung von dem Thiere lesen kann.

Das Spectrum dieses Lichtes ist sehr schön, aber nicht zusammenhängend, und zeigt durchaus keine Linien. Diese Beobachtung wurde mit Gernez gemacht, der schon früher das phosphorescirende Licht der Leuchtwürmer im Spectros-

kop untersucht hatte, ohne dunkle oder leuchtende Strahlen zu finden.

Gervais bemerkt, dass er ebenfalls phosphoresirende Leuchtwürmer untersucht habe, ohne Strahlen zu entdecken.

Die Cucuyos zeigen dasselbe Licht unter dem Bauche, zwischen dem Brustschild und den Ringen. Es ist wahrscheinlich, wie es Milne Edwards beobachtet hat, dass die leuchtfähige Materie im ganzen Körper des Käfers verbreitet ist.

Diese Käfer sind weit leichter zu handhaben als die Leuchtwürmer, und ihre Phosphorescenz ist ungleich lebhafter.

Man sieht übrigens aus den der Akademie vorgelegten Exemplaren, wie leicht es ist, sie lebend zu erhalten.

---

3) Ausziehung des gelben Alizarins aus dem käuflichen grünen Alizarin.

Das grüne käufliche Alizarin, welches frei von Purpurin ist, ist die einzige Substanz, welche man mit Vortheil zur Darstellung von gelbem Alizarin in grösserem Maassstabe benutzen kann. Man braucht es nur in der Wärme mit Alkohol oder Holzgeist in einem Verdrängungsapparate auszuziehen und die alizarinhaltigen Lösungen zu concentriren.

E. Kopp hat ein viel einfacheres und praktischeres Verfahren gefunden, welches sich auf die Anwendung von Schieferöl oder Steinkohlenöl gründet (Compt. rend. t. LIX, p. 330).

Man kocht das getrocknete grüne Alizarin mehrmals mit gereinigtem Schieferöl, dessen Siedepunkt so nahe als möglich an 150° C. liegt. Die grüne unlösliche Substanz setzt sich nach beendigtem Kochen mit der grössten Leichtigkeit ab und schon nach einigen Minuten kann man das noch sehr warme Oel, in welchem sich eine grosse Menge gelbes Alizarin gelöst hat, decantiren. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Alizarins in krystallinischer Form ab. Ist die Temperatur des Oels auf 100° gesunken, so setzt man schwache Natronlauge zu und schüttelt stark um. Die Lauge nimmt alles Alizarin auf, indem sie sich dadurch

bläulich violet färbt; das Oel scheidet sich, frei von Farbstoff aus und kann nach dem Abheben zu neuen Operationen dienen.

Die alizarinhaltige Natronlauge giesst man in verdünnte Schwefelsäure, wobei das gelbe Alizarin in voluminösen Flocken ausfällt, die man auf einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und trocknet.

Die schwärzlich grüne Masse, die mehrmals mit Schieferöl ausgezogen wurde und fast vollkommen frei von Alizarin ist, wird in Säcke zum Abtropfen gebracht und dann stark gepresst, um das anhängende Oel zu entfernen, von welchem es die letzten Spuren durch Aussetzen an die Luft verliert.

Sie giebt mit ihrem gleichen Gewicht stark verdünnter Salpetersäure erwärmt unter Entwickelung von Kohlensäure salpetrigen Dämpfen und Bildung einer kleinen Menge Phtalsäure eine gelbe oder bräunlich gelbe Substanz, die sehr wenig löslich in Wasser, aber sehr löslich in alkalischen Flüssigkeiten ist, und diese intensiv weinroth färbt. Der Verf. nennt diese Substanz *Xanthazarin*. Dasselbe färbt gebeizte oder nicht gebeizte Wolle und Seide direct, letztere aber schwieriger. Die Farben sind ähnlich den mit Gelbholz erhaltenen. Reducirende Substanzen wie Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, unterschwefligsaure Salze wirken leicht und energisch auf das Xanthazarin ein und wandeln es in eine neue rothe Substanz um.

---

4) Neue Methode, organische Stoffe zu zerstören und dabei die Mineralbestandtheile zu gewinnen.

Man zertheilt nach E. Millon (Compt. rend. t. LIX, p. 195) die organische Substanz in so kleine Stücke, dass man sie bequem durch den Tubulus einer Retorte bringen kann und übergiesst sie darin mit wenigstens dem vierfachen Gewicht (von der rohen nicht getrockneten Substanz) reiner concentrirter Schwefelsäure. Die Säure darf nur $\frac{1}{4}$ der Retorte anfüllen. Man erhitzt nun schwach bis zur *Lösung der Substanz* und fügt alsdann durch einen ausge-

zogenen Trichter nach und nach Salpetersäure zu, während man etwas stärker erhitzt.

In der ersten Zeit der Operation werden die in der organischen Substanz enthaltenen Chlorüre zersetzt und es ist dazu ungefähr ½ Stunde nöthig, dann giesst man den Inhalt der Retorte in eine Platinschale und erhitzt allmählich so stark bis die Schwefelsäure rasch verdampft; dabei verliert die Flüssigkeit ihre schwarze Farbe und nimmt eine bald orangefarbene bald rothe Färbung an.

Bei jedem Zusatz von Salpetersäure tritt eine merkliche Entfärbung ein, durch Einwirkung der Wärme wird die Flüssigkeit aber sehr schnell wieder dunkel. Man setzt so lange Salpetersäure zu, als sich die Flüssigkeit färbt und erhält endlich nach vollständiger Zersetzung der organischen Substanz eine einfache Lösung der mineralischen normalen und annormalen Bestandtheile der Substanz in Schwefelsäure, deren Ueberschuss durch Erwärmen vertrieben wird.

Der reine salzige Rückstand ist weiss, vollständig frei von Kohle und kann natürlich leicht analysirt werden. Mässigt man gegen das Ende der Operation das Feuer, so enthält der Rückstand auch etwa vorhandenes Arsen und Quecksilber. Die kohlensauren Salze, Chlorüre, Bromüre, Jodüre und ebenso die Basen der Salze organischer Säuren sind im Rückstand selbstverständlich in Form von Sulfaten enthalten.

5) Wirkung des Ammoniaks auf die Stärke.

Nach Ch. Blondeau (Compt. rend. t. LIX, p. 403) entsteht bei Berührung von Ammoniak mit Stärke eine Verbindung von 1 Aeq. Stärke mit 1 Aeq. Ammoniak. Der Verf. nennt dieselbe *Amidiak* (*amidiaque*); sie spielt die Rolle einer schwachen Base, verbindet sich mit Säuren, fällt aber die Metalloxyde aus ihren Auflösungen nicht.

LXV.

Ueber den Ursprung des Tschornosjom.

Von

F. J. Ruprecht.

(A. d. Bullet. d. St. Pétersbourg, t. VII.)

Der Tschornosjom oder der Schwarzboden des mittleren und südlichen Russlands ist, wie ich mich überzeugte, eine botanische Frage, aber aus diesem Gesichtspunkte so gut wie gar nicht untersucht worden. Er ist ein wichtiger Gegenstand für die politische Oeconomie und ein noch ungelöstes wissenschaftliches Räthsel. Der Flächenraum des Tschornosjom-Gebietes beträgt nach officiellen Quellen beiläufig 87 Millionen Desjätinen*) in 22 zusammenhängenden Gouvernements oder etwa $^1/_3$ des Europäischen Russlands. Eine so grossartige Erscheinung, erklärt Murchison, hat nicht ihres Gleichen im übrigen Europa. Seit diesem Ausspruche haben sich mehrere namhafte Gelehrte: Geologen, Chemiker und Mikroskopiker auf diese Frage geworfen.

Aber auch die Regierung nahm diesen Gegenstand in die Hand; die Wichtigkeit der Bodenbeschaffenheit lag zu Tage. Auf diese Weise kam in einigen Jahren ein landwirthschaftlich-statistischer Atlas des Europäischen Russlands zu Stande, dessen erste zwei Auflagen 1851 und 1852 bald vergriffen waren und eine verbesserte (Französ.-Russ.) dritte Auflage im Jahre 1857 nöthig machten, die unter der Aufsicht des damaligen Chefs der statistischen Abtheilung des Departement der Landwirthschaft im Ministerium der Reichsdomänen, Akademikers und nunmehr beständigen Secretärs unserer Akademie, K. St. Vesselowski, ausgeführt wurde.

*) Объясненія къ Хозяйственно-Статистическому атласу Европейской Россіи, изданному Департаментомъ Сельскаго Хозяйства Мин. Гос. Имуществъ Изданіе 3-е. 1857. (К. С. Веселовскаго). — Atlas économico-statistique de la Russie d'Europe, publié par le ministère des domaines de l'état, département de l'économie rurale. 1857.

Auf der Karte No. 1 findet man die beste bisherige Darstellung der Tschornosjom-Region in ihrer complicirten Configuration, und der beigegebene Text erklärt auf eine sehr befriedigende Weise die Quellen dieser Zusammenstellung.

Sechs Chemiker: Du Menil, Hermann, Phillips, Payen, Schmidt und Petzholdt haben in 30 Jahren (1820—1850) 14 Proben des Tschornosjom von verschiedenen Orten analysirt*), um das Wesen desselben, seine Entstehung und seit Alters her berühmte Fruchtbarkeit zu erklären. Fasst man die Resultate dieser Analysen zusammen, so erhält man als Hauptbestandtheile des Tschornosjom:

a) an trockenen organischen Substanzen (Humus): im jungfräulichen Boden: 10 und $10^1/_2$ p.C., tiefer $9^1/_2$, $8^1/_4$, 8 p.C. und über dem Untergrund bloss $5^3/_4$ p.C. — in ungedüngtem Ackerboden, $8^1/_2$ (zweimal) $8^1/_4$ p.C., — im gedüngten Boden 18 p.C. Allein im jungfräulichen Boden des Gouv. Poltawa, wo der Tschornosjom schwärzer ist, als im Gouv. Orel und Rjäsan, fand Borissjak**) in den unteren Schichten 7—9 p.C., in den mittleren 10—12 und in den obersten 13—17 p.C. Humus, mit einem entsprechenden Wassergehalt von $3^1/_2$ bis $4^1/_4$ p.C.

b) an Kieselerde und Silicaten; im ungeglühten Tschornosjom des Gouv. Rjäsan 71, 71, $69^1/_2$ — unbestimmt woher 71, 70 — Podolien $77^1/_4$ — Odessa nur 60 p.C. (kein ächter Tschornosjom). Im geglühten Boden, wodurch der wässrige Humus ausgeschieden wurde, im Gouv. Orel 94, 94, 95 und $92/_4$ p.C, also selbst nach der Umrechnung unter allen Analysen am meisten — im Gouv. Tambow 71, 72, 78 p.C. also weniger als im Gouv. Rjäsan.

---

*) Du Menil in Schweigger's Beitr. Chem. Phys. XXX (1820) p. 187. — Brinken, Bewaldung d. Steppen 1833, p. 11. — Hermann (Prof. in Moskau) in dies. Journ. XII, p. 277. — Phillipps und Payen in Murchison Geol Russ. (1845), p. 559. — Schmid (Prof. in Jena) in Bullet. Akad. Pétersb. 1850, VIII, 161 — Petzholdt in Bullet. Akad Pétersb. 1850, IX, n. 5 und in dies. Journ. LI, 1, Petzholdt's Beiträge z. Kenntniss Russl. 1851, p. 43.

**) Борисякъ, О черноземѣ. Харьковъ 1852, p. 74. Eine Schrift, die weniger bekannt ist, als sie verdient, wegen vieler trefflicher, darin enthaltener Beobachtungen.

Man weiss jetzt aus anderen Experimenten, dass die Kieselerde keine wesentliche Rolle bei der Ernährung der Cerealien spielt*). Auch der Humusgehalt ist nicht entscheidend, denn es giebt in gewissen Gegenden ächten Tschornosjomboden, der sich für Getreidebau erschöpft hat und gedüngt werden muss, obgleich er hinreichend locker ist und noch $8^1/_2$ p.C. trockenen Humus besitzt. Vielmehr sind es andere Elemente, die durch den Dünger oder mit der Zeit hineinkommen und als Nahrungs- oder Reitzmittel wirken. Ausser dem Ammoniak**) ist der grosse Gehalt an Kali und Natron (bis $4^1/_2$ p.C.) und die Phosphorsäure (bis $^1/_2$ p.C.) im jungfräulichen Tschornosjom durch die Analyse nachgewiesen. Diese Elemente sind aber wohl noch nicht die alleinige Ursache der gesteigerten Fruchtbarkeit, vielmehr kommen noch andere Bedingungen dazu wie: die mittlere Sommertemperatur, die überall mehr als 14^0 beträgt, die solare Erhitzung des bestellten Bodens, die lockere Beschaffenheit desselben, zu richtiger Zeit eintretende Regen und sorgfältigere Bearbeitung.

Die mikroskopische Analyse***) hat gezeigt, dass der Tschornosjom keine marine organische Formen besitze und dass keine Spur von Pflanzengewebe in dem organischen Antheile zu bemerken sei, wohl aber eine Menge Phytolitharien, wie solche so häufig in Gräsern vorkommen. Verbrannte Stipa giebt, wie man sich durch ein leichtes Experiment überzeugen kann, dieselben Phytolitharien und verkohlte Humusflocken, beide mit Uebergangsformen zum Kieselskelette. Die Quantität der Phytolitharien und des formlosen Humus wächst gewöhnlich mit der schwärzeren Farbe des Bodens und der geringeren Tiefe desselben.

Ueber die Entstehung des Tschornosjom sind in den letzten 20 Jahren verschiedene Erklärungen aufgestellt wor-

*) Sachs in Flora 1862, n. 3.

**) Giedwillo in Bullet. soc. nat. Mosc. 1851, p. 503.

***) Schmid l. c. — Petzholdt l. c. — Ehrenberg Beilage z. Preuss. Staatsanzeiger 1850 n. 261 und Monatsber. d. Berl. Akad. 1850, p. 268, 364—370. Ehrenb. Microgeologie Tab. 34 N. II, Fig. 1—22. — Weisse, Bullet. soc. nat. Moscou 1855, p. 452.

den, die zwar Licht in diese Frage gebracht, aber noch zu keiner befriedigenden Lösung geführt haben.

Der Tschornosjom ist kein Seeschlamm, der durch Meeresströmungen aus dem Norden*) oder etwa durch das beginnende Zurücktreten des Schwarzen und Caspischen Meeres**) abgelagert wurde, denn es fehlen alle Spuren von Meeresconchylien, mikroskopischen Polythalamien und Polycistinen, ebenso die marinen Bacillarien-Arten. Es ist ferner schwer zu begreifen, wie der Schlamm durch die Endspitzen der Nord-Fluth auf einen so grossen Raum hinausgetrieben werden konnte; eben so wenig ist es einzusehen, warum der zuletzt trocken gelegte Caspisch-Pontische Meeresboden, der noch so häufig mit Seemuscheln lebender Arten bedeckt ist und eine niedrige Steppe mit vielen Salzseen darstellt, nicht auch mit Schlamm (Tschornosjom) bedeckt ist. Diese Ansicht vom Seeschlamme ist schon 45 Jahre früher von Pallas***) aufgestellt worden: er glaubte, dass Massen von Schilf und anderen Pflanzen an den ehemaligen Meeresufern verwesten und diese dicke Lage schwarzer Erde bildeten und zwar an Ort und Stelle. Pallas kannte damals nur die südlicheren Grenzen des Tschornosjom und hatte noch keine rechte Vorstellung von der gewaltigen Ausbreitung dieses Bodens; chemische und mikroskopische Analysen waren noch unbekannt; er beruhigte sich damit, dass die Meermuscheln in der Don'schen Steppe durch Feuchtigkeit der Luft vollständig zerstört worden seien.

Der Tschornosjom ist auch nicht durch Austrocknung und Verwesung der Torfmoore entstanden, eine Ansicht, die sich bis in die neueste Zeit erhalten hat und weiter ausgebildet wurde†). Diess würde eine Menge zusammen-

*) Murchison, the Geologie of Russia 1845, p. 563, zum Theil auch im Journal of the Agricultural Society III, (1842) 125—135 und Журналъ Мин. Гос. Имущ. 1843, VIII, 119—138.

**) Petzholdt, Beiträge l. c. S. 52.

***) Pallas Reise Südl. Russ. I, (1799), p. 442.

†) Eichwald Палеонтологія Россіи 1850, p. 244. — Wangenheim v. Qualen im Bullet. soc. nat. Mosc. 1853, p. 1 sqq. u. Nachtrag *ebendas.* 1854, p. 446. — Ludwig, Geogenische u. geogn. Studien *Russl.* 1862, p. 109

hängender Torfsümpfe in dieser Region voraussetzen, ein kaltes Klima und Wälder. Das nördliche Russland soll deshalb keinen Tschornosjom haben, weil noch dichte Wälder im Ganzen das Austrocknen der Sümpfe verhindern und mithin keine Umwandlung des Torfes erfolgen konnte. Gewiss hatte das südliche Russland noch in historischer Zeit mehr Wald, Sümpfe und Gewässer, als jetzt; dafür haben die HH. Proff. Borissjak, Tschernajew und Pitra in Charkow, interessante Beweise gesammelt*). Dennoch sieht man aus den Schriften Herodot's **), dass schon damals über die Waldlosigkeit bei den Scythen und Sarmaten stark geklagt wurde. Wenn man auch eine starke Bewaldung der Steppe in vorhistorischer Zeit vermuthen wollte, so wären Beweise dafür nicht aufzubringen; vielmehr wachsen die abgehauenen Laubhölzer aus dem Stummel wieder aus und von diesen, so wie von Nadelhölzern würden sich die Wurzelreste hie und da in der Erde erhalten haben und bei der mikroskopischen Untersuchung von 300 Proben aus 30 verschiedenen Orten durch H. v. Weisse wären auch die kleinsten Partikel im Tschornosjom erkannt worden.

Aber auch Torfmoore ohne Waldungen können nicht das Material für den Tschornosjom geliefert haben. Der Tschornosjom hat 70 — 80 p.C. Kieselerde. Der Torf von Petersburg (Ochta) hat nach Prof. Woskressenski***) nur 6 p.C. Asche, und diese sind noch keine 5 p.C. reine Kieselerde. Aber wenn dies auch so wäre und der Torf der Tschornosjom-Region selbst bis 30 p.C. Asche geliefert hätte, so gäbe dies noch nicht die Hälfte der Gewichts-Menge Kieselerde für eine gleiche Portion Tschornosjom, noch weniger ist aber eine Vergleichung nach dem Volumen beider statthaft. Welch' eine mächtige Schichte des so lo-

---

*) Borrissjak l. c. — Tschernajew О лѣсахъ Украйны 1858. — Pitra in Bot. Zeitung 1863, S. 79. — Erman Archiv I, 691.

**) Herodoti historia. IV, 18—23, 53, 61. — v. Baer, die uralte Waldlosigkeit der Südruss. Steppen; in Baer und Helmersen Beitr. XVIII (1856), 109 und IV (1841), 180 — 183.

***) *Woskressenski in* Bullet. Acad. Pétersb. 1845. IV, 378.

ckeren Torfes gehörte dazu, um eine 10 wenn nicht gar 20 Fuss mächtige Tschornosjom-Schicht (abgesehen von den 6—12 p.C. Humus) zu bilden! Die dicksten Torfdepots, die man bisher kennt, haben höchstens bis 40 Fuss Mächtigkeit und würden bei vollständiger Verwesung (langsamer Verbrennung) auf ein sehr Geringes, lange nicht mehr Vergleichbares zusammensinken, wie das die grossartigen Torfbrände des Petersburger Gouvernement im Jahre 1858 deutlich zeigten.

Noch mehr. Man musste voraussetzen, dass die Atmosphäre bis auf die tiefsten Schichten eines ungeheuer mächtigen Torflagers zerstörend eingewirkt hätte, denn auch in den tiefsten Stellen hart über dem Unterboden findet man im Tschornosjom keine Reste von Pflanzengewebe mit Struktur. Es müssten die oberflächlichen Schichten, die der Luft zugänglicher, also auch stärker verwest sind, einen grösseren Gehalt an unorganischen Bestandtheilen und einen geringeren an organischen strukturlosen Substanzen zeigen, als die tieferen Schichten. Wir sehen aber gerade das Gegentheil im Tschornosjom, denn in ihm nimmt der Humus-Gehalt mit der Tiefe ab. Die zerstörende Einwirkung durch die Atmosphäre wäre also in der Tiefe grösser gewesen, als an der Oberfläche. Wer wird das behaupten wollen? Mir däucht, dass es Zeit ist, von diesem Wege zurückzukehren, weil er nicht zum Ziele führen kann.

Der Tschornosjom entstand also auch nicht aus Torf, Schlamm und faulenden Pflanzenstoffen des nördlichen Russlands, die durch einen Transport, wie die nordischen erratischen Blöcke und Geschiebe nach Süden gebracht und abgelagert wurden*). Es ist auch kein Verwesungsprodukt von Wasserpflanzen an Ort und Stelle, weil die meisten derselben zart, weich oder fleischig sind, auch unter Wasser verfaulen und höchstens eine dünne Lage einer breiartigen oder gummiartigen bräunlichen Masse, aber niemals Torf hinterlassen.**)

*) Wangenheim v. Q. l. c.
**) Auch Pokorny in Bonplandia 1859 S. 31.

Hingegen giebt es auch Bildungen von schwarzer Erde auf sogenanntem trockenen Wege, nicht nur durch starke und fortgesetzte Düngung, wie die schwarze Garten- und Ackererde, sondern ebenfalls ohne Zuthun des Menschen. Dahin gehört die schwarze Laub- oder Walderde. Es sprechen indessen bereits erwähnte Gründe dagegen, dass der Tchornosjom ehemaliger Waldboden sei*).

Schilf, Seggen und andere Sumpf-Pflanzen bilden saure Wiesenmoore und einen schwärzlichen Schlammboden (Moor), der durch die grössere Menge der unorganischen Beimischung sich vom besseren Torf unterscheidet, aber ausgetrocknet mit Tschornosjom leicht verwechselt werden könnte. In solchen Fällen werden Reste oder Abdrücke von Wurzeln, Resten von Pflanzenstruktur, der grosse organische Antheil und die Localität entscheiden. Die vorherrschende Masse des Tschornosjom liegt aber auf solchem Terrain, wo keine Wiesenmoore entstehen konnten. Aber wohl gibt es Localitäten, wo sauere Wiesen allmählig in trockenere Graswiesen und Rasenboden übergehen, also auch Uebergänge zwischen der Bildung des Humus auf nassem und trockenem Wege vorkommen können.

Die Rasenerde ist in der That das Aequivalent der Tschornosjomerde, sowohl in ihren äusseren Merkmalen als auch in chemischer und mikroskopischer Zusammensetzung, nur ist die Farbe der Erde unter der Rasendecke nicht so dunkel oder schwarz, wie beim Tschornosjom. Letzterer hat aber oft nur eine graulichschwarze Farbe und wenn man seinen Fundort nicht kennte, würde man sicherlich oft in der Bestimmung irren. Die Entstehung des Humus im Rasenboden ist aber deutlich: die krautartigen Theile der Pflanzen sterben ab, verwesen an der Luft, zum Theil werden sie in Humus umgewandelt und durch Regen oder schmelzenden Schnee in den Boden hineingeführt, wo sie je nach der Quantität eine mehr oder weniger dunkle Färbung demselben verleihen. Und ganz so ist es beim Tschornosjom. Hier sieht man den unmittelbaren Uebergang der Rasendecke in die Bodenschichte, die gewöhnlich

*) *Ehrenberg l. c.*

eine lockere Beschaffenheit hat, es liegt keine fremde Schichte dazwischen. Trotz der Trockenheit der Tschornosjom-Region wird der Boden im Frühjahre durch den schmelzenden Schnee in einen breiartigen halbflüssigen Zustand umgewandelt; die brennenden Sonnenstrahlen versengen bald die oberirdischen krautartigen Theile und begünstigen die Steppenbrände, die indessen nicht den ganzen Rasen zerstören und auch sonst nur locale Erscheinungen sind, aber im Laufe vieler Jahrhunderte eine allgemeinere Bedeutung gewinnen. Wie viel von einer gegebenen Tschornosjom-Schichte von dem Rasen gebildet wurde, und wie viel auf den unorganischen Boden kommt, ist jetzt noch schwer zu entscheiden; die Humuspartikel und Phytolitharien in der Tiefe sind durch Einsickerung dahin gelangt, aber die Kieselerde der obersten Lage kann indirekt auch von der Pflanze abstammen und durch Sand oder Staub von andern Orten vermehrt worden sein; direkt stammt sie allerdings nur aus dem ursprünglichen unorganischen Boden.

Alle Beobachtungen sprechen dafür, dass zur Bildung von Tschornosjom eine viel längere Zeit erfordert wird, als zur Entstehung verschiedener schwarzer Erden im nördlichen kalten und feuchten Russland. Neuere Beobachtungen haben in der pontischen Abdachung gezeigt, dass südlicher von der angenommenen Gränze des Tschornosjom dennoch der Boden Tschornosjom haltig sei, aber zonenweise gegen das Meer von der Donau bis Cherson immer ärmer an Tschornosjom werde *). Es hat sich also seit der Verbannung Ovid's kein oder nur ausserordentlich wenig Tschornosjom gebildet (es mag diess nun bei Ovidiopol oder Varna sein), und ebenso seit der Zeit der griechischen Kolonien am Südufer der Krim, also seit den ältesten historischen Ueberlieferungen.

Um Sednief bei Tschernigow gibt es gegen 800 Kurgane, 12 = 20 Fuss hoch aus hellem Sandboden erbaut, welcher oben in einer Schicht schwarzer Erde übergeht. Schon Blasius **) vermuthete, dass diese Schicht ein Produkt

*) Grossul-Tolstoi in Записки Общ. Сельск. Хоз. Южной Россіи 1857. S. 315.

**) *Blasius* Reise Europ. Russl. 1844 II, 200.

der Vegetation an Ort und Stelle und theilweise ohne menschliches Zuthun entstanden sei. Diese Decke ist nur 6—9 Zoll mächtig, während der Tschornosjom der Umgebung 2—5 Fuss mächtig die Sandschicht bedeckt. Waren die Gräber sicher aus der Zeit Baty-Chans, wie man dort allgemein annimmt, so hätten also 600 Jahre hingereicht, um eine solche Humusdecke auf den Gräbern zu bilden, indem Karamsin die Zerstörung Tschernigows durch Baty auf das J. 1239 verlegt. Wäre aber die Bildung des jungfräulichen Tschornosjom vollkommen entsprechend jener Decke, so käme ihm ein Alter von 2400—4000 Jahren zu. Doch hat diese Berechnung noch wenig Werth. Indessen sieht man leicht, dass genaue Beobachtungen in dieser Richtung wichtige Resultate liefern können.

Die oben gegebene Erklärung der Bildung des Tschornosjom ist übrigens gar nicht neu, sondern in den wesentlichsten Punkten bereits vor 22 Jahren von Huot (in Demidoff's Reisewerke *) gegeben worden; ja man sagt, dass seit alten Zeiten die allgemeine Volksmeinung dasselbe aussprach. Sonderbar genug, dass kein Gelehrter bis dahin Notiz davon nahm und noch merkwürdiger, dass Huot's zwar kurze aber deutliche Erklärung keinen Anklang bei den übrigen Gelehrten fand. Und dennoch ist sie wahr, denn es gibt keine einzige Erscheinung, die mit ihr nicht im Einklange steht. Die Abwesenheit der Polythalamien und Polycistinen, der marinen Bacillarien, mariner und Süsswasser-Muscheln; die Abnahme der Phytolitharien, des Humus und der dunkleren Färbung gegen die Tiefe zu; der geringe organische Gehalt des Bodens im Verhältniss zur Kieselerde und den übrigen unorganischen Bestandtheilen; das Vorkommen auf kuppenförmig gewölbten Plateaus und dem Rücken der Hügel und Berge; die lückenhafte Vertheilung des Tschornosjom auf grossen Strecken; das häufige Fehlen längs den Flussufern, wenn diese neue Bil-

*) Huot in Demidoff Voyage Russie mérid. 1842. 640 II. Huot in Meate-Brun Précis de la Géogr. univ. 5me édit. 1841. III, 597. — A. v. Meyendorf in Comptes rendu Acad. Paris, 1841, p. 1233 nennt den Tschornosjom „humus végétal décomposé".

dungen sind; die geringe Menge desselben am Schwarzen Meere von der Donau bis Cherson; die Abwesenheit in der pontisch-caspischen Steppe, ferner auf Flugsand, wo sich eine Grasnarbe zuweilen nur schwer bildet; das Vorkommen auf den Vorbergen des Urals und Caucasus*) weit über dem Niveau des benachbarten Tschornosjom; das ungleiche Niveau der übrigen Punkte in der Region dieser Bodenart, ihr Uebergang in Rasenerde; die vollständige Zerstörung der vegetabilischen Struktur bis auf die Phytolitharien der Gräser; die kohlenschwarzen Flocken und manche andere Erscheinungen werden vollkommen durch die angegebene Bildungsweise erklärt und stützen ihrerseits einzeln und zusammengenommen die beschriebene Entstehungsweise des Tschornosjom.

LXVI.

Notiz über eine sogenannte Beleuchtungsnaphta.

Von

J. Tuttschew aus Kiew.

(A. d. Bulletin de St. Pétersbourg t. VII.)

In letzter Zeit sind in Kiew zwei neue Sorten Beleuchtungsmaterial im Handel erschienen. Die eine, welche, wie man sagt, nichts anderes als amerikanisches Petroleum ist, wird unter dem Namen Curassine verkauft, die andere unter dem Namen Beleuchtungsnaphta. Diese letztere unterwarf ich kürzlich einigen Untersuchungen.

Die Beleuchtungsnaphta erscheint bei gewöhnlicher Temperatur als farblose, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit und besitzt einen besonderen Geruch. Ihr spe-

*) Abich in Bullet. Acad. Pétersb. 1854. XIII.

cifisches Gewicht fand ich bei $+17^3/_4$ C = 0,7536. Bei $+72^0$ C fängt sie schon an zu destilliren, hält aber keinen constanten Siedepunkt. Ihre Dämpfe, mit Luft vermischt, explodiren bei Berührung mit der Flamme. Metallisches Natrium bleibt selbst in siedender Beleuchtungsnaphta ohne merkbare Veränderung.

Bei 3 Analysen*) bekam ich folgende Resultate:

I. 0,264 Grm. Beleuchtungsnaphta gaben 0,334 Wasser und 0,825 Kohlensäure.

II. 0,285 Grm. gaben 0,353 Wasser und 0,891 Kohlensäure.

III. 0,271 Grm. gaben 0,344 Wasser und 0,845 Kohlensäure.

Diess entspricht in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	85,05	85,26	85,08
Wasserstoff	15,06	14,04	14,10
	99,11	99,30	99,18

Wenn man, gestützt auf das Verhalten der Beleuchtungsnaphta zum Natrium, den constanten Verlust dem Fehler der Experimente zuschreibt, so kann man annehmen, dass die untersuchte Flüssigkeit folgende procentische Zusammensetzung hat:

Kohlenstoff	86,00
Wasserstoff	14,00
	100

Diese Annahme führt zu der Formel C_4H_4. Dass einige Naphtasorten in der Natur wirklich solche Zusammensetzung haben, ist von Blanchet und Sell, Hermann, Hess und anderen Chemikern constatirt.

Um näher kennen zu lernen, welche Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_n$ in der Beleuchtungsnaphta sich finden, unterwarf ich dieselbe der fractio-

*) Alle Analysen sind nach der Methode von Cloetz (Ann. de Chimie et de Physique 3 sér t. LXVIII p. 394) gemacht. Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, hat Herr Chorwat, Stud. med., den Rohrzucker analysirt. Aus 0,366 Grm. Substanz bekam er 0,216 *Grm. Wasser und* 0,562 Grm. Kohlensäure, was 41,80 p.C. C, *6,55 p.C. H und 51,64 p.C. O* entspricht.

nirten Destillation, bei welcher es mir aber nicht gelang, ein Product von constantem Siedepuncte zu erhalten. Bis 210° C. gingen farblose Producte über, bei höherer Temperatur aber gelb und braun gefärbte. Das specifische Gewicht von verschiedenen Destillationsproducten war desto grösser, je höher die Temperatur war, bei welcher sie übergingen; man ersieht diess aus folgender Tabelle:

Siedepunkt.	Sp. Gew. bei 13¾° C.	Siedepunkt.	Sp. Gew. bei 13¾° C.	Siedepunkt.	Sp. Gew. bei 13¾° C.
bis 75°	0,695	90—95°	0,733	110—115°	0,755
75—80	0,707	95—100	0,734	115—120	0,760
80—85	0,711	100—105	0,740	120—125	0,763
85—90	0,731	105—110	0,742		

Das unter 75° übergegangene Product wurde mit Salpetersäure und hierauf mit Schwefelsäure vermischt, dann stehen gelassen, durch Waschen von Säure befreit und mittelst Chlorcalcium entwässert. Nach der Entwässerung wurde es noch einmal destillirt, wobei es grösstentheils zwischen 65—74° überging. Bei der Analyse desselben bekam ich folgende Resultate:

I. 0,218 Grm. gaben 0,309 Grm. HO und 0,677 Grm. CO_2.

II. 0,319 Grm. gaben 0,440 Grm. HO und 0,944 Grm. CO_2.

Berechnet in Procenten giebt diess:

	I.	II.
Kohlenstoff	84,69	84,98
Wasserstoff	15,69	15,32

Das specifische Gewicht der Dämpfe fand ich = 3,21. Es wurde nach der Methode von Dumas bestimmt und aus folgenden Versuchresultaten berechnet:

Die Temperatur bei der Wägung	= 15° C.
Die Temperatur bei der Zuschmelzung	= 161° C.
Das Gewicht der Substanz	= 0,214 Grm.
Die Capacität des Ballons	= 160 cub. c.
Die rückständige Luft	= 2,5 cub. c.
Barometerstand bei 0°	= 747 mm.

Das bei der fractionirten Destillation zwischen 105—110° C. Uebergegangene wurde mit $^1/_3$ seines Volums Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. vermischt, nach Verlauf von 24 Stunden zu dieser Mischung ein der angewendeten Salpetersäure gleiches Volum von Schwefelsäure hinzugefügt, und nach einiger Zeit die obere ölartige Schicht von den Säuren abgegossen. Aus der unteren säurehaltigen Schicht schied sich beim Vermischen mit Wasser eine krystallinische Substanz ab. Die abgegossene obere Flüssigkeit wurde vermitlelst Wasser und Soda abgewaschen, dann durch Chlorcalcium entwässert und destillirt, wobei der grösste Theil derselben zwischen 100—105° überging. Die Analysen dieses Productes gaben folgende Resultate:

I. 0,280 Grm. gaben 0,383 Grm. HO und 0,870 Grm. CO_2.

II. 0,229 Grm. gaben 0,318 Grm. HO und 0,711 Grm. CO_2.

III. 0,319 Grm. gaben 0,437 Grm. HO und 0,986 Grm. CO_2.

Diess entspricht in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	84,74	84,67	84,30
Wasserstoff	15,19	15,43	15,22

Das specifische Gewicht der Dämpfe dieser Verbindung wurde an den Resultaten der folgenden nach der Dumasschen Methode ausgeführten Versuche berechnet.

	I.	II.
Die Temperatur bei der Wägung	16°	15°
Die Temperatur bei der Zuschmelzung	180°	177°
Gewicht der Dämpfe	0,481 Grm.	0,655 Grm.
Die Capacität des Ballons	290 c. c.	433 c. c.
Barometerstand bei 0°	745 m. m.	744 m. m.
Specif. Gewicht der Dämpfe	= 3,71	3,77

Die Resultate dieser Untersuchungen können nicht zu guten Formeln führen, aber sie stimmen gut mit Untersuchungen von Dr. Eisenstuck über die Kohlenwasserstoffe überein, welche den Hauptbestandtheil des in Sehnde bei Hannover vorkommenden Steinöls*) ausmachen. Ich habe

*) *Annalen der Chemie* und Pharmacie Bd. CXIII, p. 169.

einige Gründe zu glauben, dass die von mir untersuchte Beleuchtungsnaphta aus Galizien stammt, bis jetzt aber habe ich keinen Beweis gefunden, dass sie Homologen von Phenylsäure enthält, wie Herr Pebal meint *).

Bei Durchleitung der Dämpfe der Beleuchtungsnaphta durch ein glühendes, mit Bimstein gefülltes Rohr bekommt man Gase und ein theerartiges Product, welches Benzin enthält. Ein Gramm Naphta giebt ungefähr ein Liter Gas. Dieses Gas zeigte folgende Zusammensetzung: 365,17 vol. Gas enthielten keine Spur von Kohlensäure, 6,43 vol. Acetylen, 74,93 vol. von Elayl und seinen Homologen, und 283,22 Rückstand, welcher wahrscheinlich aus Sumpfgas und Wasserstoff bestand. Nach Volum-Procenten entspricht diess:

Acetylen	1,77
Elayl	20,51
Rückstand	77,72

Um zu prüfen, ob das Gas wirklich Homologen von Elayl enthält, habe ich dasselbe in Brom geleitet, und bekam eine Flüssigkeit, welche nach passender Reinigung farblos war, und bei 135° C. zu sieden anfing, deren Siedepunct aber nachher bis über 145° C. sich erhöhte. Es ist klar, dass die bei 135° siedende Flüssigkeit aus Elaylbromür, die bei 145° siedende aber aus Propylbromür besteht. Wie Bauer **) gezeigt hat, ist es unmöglich, diese beiden Körper durch fractionirte Destillation zu trennen.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXV, p. 21.

**) Société chimique de Paris—Bulletin de l'année 1860 p. 202.

LXVII.

Ueber die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Umstände, die der Bildung der Hefe günstig sind, die Stoffe, die die relative beste Nahrung derselben bilden, ihre vollkommene Ausbildung d. h. Fruchtreife bedingen, sind noch immer unzulänglich gekannt und ist ihre Erforschung daher wünschenswerth.

Einen Beitrag zur näheren Kenntniss derselben zu liefern ist der Zweck nachstehender Untersuchungen.

Die pflanzliche Natur der Hefe ist durch mikrosko pische Untersuchungen festgestellt.

Die Hefe kann daher nur nach Art der Pflanzen vermehrt und ernährt werden, nur nach Art der Pflanzen zur Fruchtreife gelangen. Um eine Pflanze zu erzeugen, bedarf man entweder

a) der Keime (Sporen, Samen) etc. oder

b) der Mutterpflänzchen (Fechser, Ausläufer) etc.

Damit das Leben einer Pflanze erhalten bleibe, ist es nöthig, dass sie sich in der Entwicklung günstigen Umständen befinde.

Damit die Pflanze wachsen, sich ausbilden kann, bedarf sie der Nahrungsmittel und erst wenn die günstigen Umstände und die nährenden Stoffe ausreichend vorhanden sind, gelangt die Pflanze zur vollkommenen Ausbildung, zur Bildung neuer Individuen.

Wie bei den Pflanzen geschieht die *Fortpflanzung* der Hefe durch Keime (Sporen) oder durch Mutterpflänzchen, bereits gebildeter Hefe.

Die Keime (Sporen) der Hefe sind in der Luft enthalten.

Wir können daher ohne Mutterpflänzchen Hefe bilden wenn wir Luft, die solche Samen enthält, mit einer gäh-

rungsfähigen, Nährstoffe der Hefe enthaltenden Flüssigkeit zusammenbringen. Rascher findet die Neubildung der Hefe durch die Mutterpflänzchen selbst statt und da diese leicht zu beschaffen sind, so ist diess jedenfalls der einfachste Weg zur Hefevermehrung, den ich auch bei den folgenden Versuchen eingehalten habe.

Die zum Leben der Pflanze und somit auch der Hefe nothwendigen Umstände sind:

a) eine bestimmte Temperatur
b) Luftzutritt
c) ein bestimmter Wassergehalt.

Diese Umstände sind im Allgemeinen gut erforscht, namentlich ist diess hinsichtlich der Temperatur der Fall.

Ich werde daher nur über den *Luftzutritt* und den *Wassergehalt* einige Versuche folgen lassen.

Die Stoffe, die der Hefe zur Nahrung dienen, sind weniger gekannt.

Man weiss, dass die Hefe in oder auf Flüssigkeiten wächst, die Zucker oder Stoffe enthalten, die in Zucker übergehen können, ferner in Zersetzung begriffene Eiweiss-Körper, ist aber im Unklaren, welche von den stickstofffreien Körpern vorzugsweise der Hefe zur Nahrung dienen, in welchem Zustand der in Zersetzung begriffene eiweissartige Körper befindlich ist, ob auch andere Eiweissstoffe zur Ernährung der Hefe dienen können, oder ob die Hefe auch durch die sich bei der Gährung aus Zucker und Eiweisskörpern bildenden Zersetzungsproducte (Kohlensäure, Ammoniak und andere Salze, Milchsäure etc.) ernährt werden könne.

Es ist also zu entscheiden, ob und welcher der nachstehenden Stoffe die grösste Ausbeute an Hefe giebt und in welchem Verhältnisse sie anzuwenden sind:

a) *unter den stickstoffhaltenden Körpern:*

Kleber, wie er im Mehl enthalten ist.
Kleber im ausgeschiedenen Zustande.
Durch Keimen veränderter Kleber (Malz).
Durch Einmaischen veränderter Kleber.
Durch Zusammenbringen mit Sauerteig veränderter Kleber.
An der Luft sauer gewordener Kleber.

Leim,
Hühnereiweiss,
Ammoniaksalze, zugleich mit Milchsäure und Phosphorsäure etc. angewandt;

b) *unter den stickstofffreien Körpern:*
Rohrzucker,
Krümelzucker,
Dextrin,
Stärke (Kleister),
Arabisches Gummi.

Ich habe zu diesem Zwecke eine Reihe von Versuchen angestellt.

Bevor ich auf die Versuche selbst eingehe, halte ich es für gut, um Wiederholungen zu vermeiden, einige Worte über die Art und Weise der Anstellung dieser Versuche, sowie über die Bestimmung der neu gebildeten Hefe zu sagen.

Um Fehler zu vermeiden, war es Hauptsache, die Versuche unter möglichst gleichen Umständen anzustellen.

Ich habe die sämmtlichen Versuche bei einer äusseren Lufttemperatur von 15° C., die nur während der Nacht auf 12° C. herabsank, angestellt, in Glasgefässen von einerlei Grösse, einerlei Form.

Der Wärmegrad der Flüssigkeit bei Zugabe der Hefe war ebenfalls 15° C.

Die Dauer der Versuche war genau 72 Stunden.

Die Hefe wurde bei allen Versuchen in gleicher Menge angewandt. Es wurde Hefe von weissem Bier in frischem Zustande verwendet und möglichst darauf gesehen, dass zu zusammengehörigen Versuchen ein und dieselbe Hefe zur Verwendung kam.

Was die Bestimmung der gebildeten Hefe anlangt, so war es durchaus nicht leicht eine Methode zu finden, die nur einigermassen genaue Resultate gab. Die directeste Bestimmungsmethode, die Waage konnte nicht angewandt werden, da wir kein Mittel kennen, die Hefe zu reinigen, (rein darzustellen).

Ich benutzte daher die Haupteigenschaft der Hefe, den Zucker in Alkohol umzuwandeln, und legte die Beobachtung zu Grunde, dass eine verhältnissmässig kleine Menge Hefe

zu einer grösseren Menge Krümelzucker in wässeriger Lösung gesetzt, bei nur kurzer Versuchsdauer um so mehr Alkohol bilden muss, als Hefe zugegen ist.

0,50 Th. obiger frischer Hefe bildeten in einer Zuckerlösung von 15 Krümelzucker in 100 Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Milchsäure 0,75 p.C. Alkohol nach 60 Stunden.

1,00 Th. derselben Hefe 1,4 p.C.
2,00 „ „ „ 2,7 „

Setzt man daher zu obiger Normalzuckerlösung die zu prüfende Hefe und untersucht die gährende Flüssigkeit nach 60 Stunden auf den Alkoholgehalt, so werden 1,4 p.C. an gebildetem Alkohol ungefähr gleich sein einer Hefenmenge von 1,0.

Bei den Versuchen wurde sämmtliche gebildete Hefe durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, rasch etwas gewaschen, und in zwei gleiche Theile getheilt und mit der einen Hälfte obige Normalzuckerlösung in Gährung versetzt.

Nach 60 Stunden wurde die gegohrene Flüssigkeit auf ihren Alkoholgehalt vermittelst des Geissler'schen Vaporimeters untersucht, die gefundenen Procente in Hefenwerthe umgewandelt und dieselben verdoppelt.

Diese Prüfungsmethode ist für vorliegenden Zweck ausreichend genau, da es sich bei diesen Versuchen nur um eine Vergleichung der erhaltenen Ergebnisse handelt. Leider werden die Resultate mehr oder minder abgeändert durch verschiedene Einflüsse, namentlich solche, die auch auf die Gährung nachtheilig oder befördernd einwirken und konnten diese nicht immer vermieden werden, da eine Reinigung der Hefe nicht wol auszuführen gewesen wäre, ohne Verminderung der Alkohol bildenden Kraft.

I. Ueber die Umstände, die zum Leben der Hefe nothwendig sind.

a) Luft.

Man behauptet, dass die Hefe, ebenso wie der Schimmel, weder den Sauerstoff der Luft, noch Licht zum Wachsthum nöthig habe, doch ist dieser Gegenstand jedenfalls genauerer Versuche bedürftig.

Der Zutritt der Luft ist äusserst wichtig, selbst wenn man die Vermehrung der Hefe mit bereits gebildeter Hefe bewirkt. Die Luft enthält nämlich nicht allein die Sporen der Hefe, sondern auch den befruchtenden Samenstaub, der zur Entwicklung neuer Pflanzen nöthig ist.

Um über den Werth einer vermehrten Luftzuführung ins Reine zu kommen, stellte ich folgende Versuche an.

Ich maischte 30 Weizenmehl mit 200 Wasser und 8 Malz bei 70° C. ein, theilte die zuckerige Flüssigkeit in zwei Theile Nr. 41 und Nr. 40; Nr. 40 gab ich unter Zusatz von 1 Hefe in *ein hohes Gefäss*, Nr. 41 ebenfalls mit einem Theil Hefe in *ein flaches Gefäss*.

Nr. 40 mit geringem Luftzutritt hatte 1,6

Nr. 41 „ vermehrtem „ „ 2,3 Hefe gebildet.

Bei vermehrtem Luftzutritt hatte sich daher fast 40 p.C. mehr Hefe erzeugt.

b) Wassergehalt.

Die Concentration der Flüssigkeit, welche der Hefe zur Nahrung dient, ist von grossem Einfluss.

Würde man die Hefe mit reinem Wasser oder mit Wasser, das nur Spuren nährender Bestandtheile enthielte, zusammenbringen, so würde sich die dicke Flüssigkeit, welche den Inhalt der Zellen bildet, mit der dünneren äusseren auszugleichen suchen. Der Inhalt der Hefezellen würde zum Theil in das Wasser übertreten, demnach der Hefe keine nährenden Bestandtheile zugeführt, sondern im Gegentheil entzogen werden. Dauert dieser unnatürliche Zustand längere Zeit fort, so ist das Absterben der Hefe unausbleiblich.

Es ist diess in der That der Fall, wenn wir Hefenzellen namentlich mit warmem Wasser längere Zeit in Berührung bringen.

Ebenso nachtheilig würde eine Flüssigkeit wirken, die zu viel nährende Bestandtheile enthielte. Eine zu starke Flüssigkeit würde der Hefe Wasser entziehen. Die Hefe würde zusammenschrumpfen, austrocknen, und ist dadurch derjenige Wassergehalt entzogen worden, der zu ihrem Wachsthum unumgänglich nöthig ist.

Anmerkung. Diese Wasseraufnahme und Abgabe kann sehr deutlich an den Eierchen der Fische, namentlich an denjenigen des Störs oder des Lachses beobachtet werden.

Das Fischeiweiss hat nämlich die Eigenthümlichkeit sich nur in einer gewissen Menge Wasser zu lösen, auf Mehrzusatz aber als weisses Gerinsel gefällt zu werden.

In dem Zustande, in welchem die Eierchen im Mutterleib vorkommen, haben sie, sofern sie reif sind gerade diejenige Menge Wasser, die zur Bildung einer vollkommen klaren Eiweisslösung erforderlich ist. Das Eiweiss in den Eierchen ist demnach hell und durchsichtig, wird aber durch Wasserzuführung sofort weiss. Setzt man daher die Eierchen in reines Wasser, so nehmen sie Wasser auf, sie werden emailweiss, giebt man dem Wasser irgend eine Auflösung eines indifferenten Körpers zu, z. B. Zucker, Gummi, Salz etc., so wird ihnen das aufgenommene Wasser wieder entzogen, sie werden wieder hell und klar. Dass bei diesen Versuchen auch Eiweiss in das Wasser übergegangen ist, kann leicht durch Reagentien nachgewiesen werden.

Es ist daher Hauptsache, die nährende Flüssigkeit weder zu stark, noch zu schwach zu machen.

Durch Gährung wird man unmittelbar schwerlich eine stärkere als 10 p.C. alkohol. Flüssigkeit erzeugen können.

Um 10 p.C. Alkohol zu bilden bedarf man circa 20 p.C. wasserfreien oder 27 p.C. wasserhaltigen Krümelzucker des Handels (angenommen er habe 33¼ p.C. Wasser).

27 p.C. Zucker auf 100 Wasser wird daher diejenige Menge sein die ohne Nachtheil für die Alkoholbildung und mithin auch der Hefeausbeute nicht gut überschritten werden kann.

Ich habe darüber folgende Versuche angestellt:

Nr. 46. Zu 50 Wasser gab ich 3½ Zucker, 2 Stärke (als Kleister), ⅙ phosphorsaure Ammoniaksalze etc. und liess bei 15° C. gähren etc. Ich erhielt 1,72 Hefe.

Nr. 54. Zu 50 Wasser gab ich 3½ Zucker, 2 Stärke (als Kleister), ⅙ phosphorsaure Ammoniaksalze etc. und liess bei 15° C. gähren. Ich erhielt 1,8 Hefe.

Nr. 60. Zu 100 Wasser gab ich 12 Krümelzucker

3 Stärke (als Kleister), 100 Wasser, $^1/_6$ Salze (wie oben) und erhielt 6,2 Hefe.

Nr. 71. Zu 100 Wasser gab ich 30 Krümelzucker, 100 Wasser, $^1/_6$ Salze und erhielt 5,2 Hefe.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass:

eine Menge von 12 *bis* 15 *Zucker auf* 100 *Wasser die vortheilhafteste Menge ist,* und

eine geringere Menge die Ausbeute an Hefe bedeutend verringert, dass

eine Vermehrung desselben auf 30 *p.C. der Ausbeute an Hefe nicht nur nichts nützt, sondern im Gegentheil schadet.*

II. Nahrungsstoffe der Hefe.

a) Stickstoffhaltende Körper und deren relativer Werth für die Hefe-Gewinnung.

1. *Thierischer Leim.*

Manche Hefevorschriften schreiben einen Zusatz von Leim vor und war es daher interessant über den Werth des Leims zur Hefenausbeute Versuche anzustellen.

Nr. 14. Es wurden 3 Leim in 100 Wasser vermittelst Wärme gelöst, dieser Lösung 5 Krümelzucker, 4 Dextrin, 4 Stärke (als Kleister) beigemischt, auf 15° C. abgekühlt, 2 Tropfen Milchsäure und 1 Hefe zugegeben.

Man erhielt 0,15 Hefe.

Leim ist daher, obgleich stickstoffhaltig, ganz unbrauchbar zur Ernährung der Hefe.

2. *Hühnereiweiss*

wirkte ebenfalls nachtheilig auf die Hefenausbeute ein, wie Versuch Nr. 15 darthut.

Versuch Nr. I5 wurde wie Nr. 14 angestellt, aber anstatt 3 Leim 6 frisches Hühnereiweiss zugegeben.

Man erhielt 0,6 Hefe.

3. *Gesäuerter Kleber*

(an der Luft sauer geworden) wirkte gleichfalls nachtheilig wie Versuch Nr. 9 zeigt. Derselbe wurde wie Versuch Nr. 14 angestellt, aber anstatt 3 Leim 4 saurer Kleber zugegeben. *Man erhielt 0,6 Hefe.*

4) *Kleber, in dem Zustande, in welchem er im Mehl enthalten ist.*

Zu den Versuchen wurde gewöhnliches Weizenmehl genommen.

Versuch Nr. 12. Zu 100 Wasser wurden 5 Krümelzucker, 4 Dextrin, 7 Mehl, 1 Hefe, 2 Tropfen Milchsäure gegeben und bei 15° C. gähren gelassen etc.

Man erhielt 0,3 Hefe.

Versuch Nr. 42. Zu 100 Wasser wurden 15 Mehl, 1 Krümelzucker, 1 Hefe, 2 Tropfen Milchsäure gegeben und bei 15° C. gähren gelassen.

Man erhielt 0,3 Hefe.

Versuch Nr. 42 α. Zu 100 Wasser wurden 15 Mehl, 5 Zucker, 1 Hefe, 2 Tropfen Milchsäure gegeben und wie bei den andern Versuchen verfahren.

Man erhielt 0,57 Hefe.

Versuch Nr. 31 a u. b. Beide auf 100 Wasser, 10 Mehl, 7 Zucker, 1 Hefe, 2 Tropfen Milchsäure angesetzt, gaben 1,1 bis 1,3 Hefe.

Es ist aus den Versuchen ersichtlich, dass das Mehl durchgängig der Ausbeute an Hefe schadet und zwar desto mehr, je weniger Zucker im Verhältniss zum Mehl angewandt wurde.

Wahrscheinlich wirkt das Mehl nun deshalb so schädlich, weil es in Folge des Gehalts an klebenden und klebrigen Stoffen die Hefe mit sich zu Boden führt und demnach dieselbe der unmittelbaren Berührung mit der nährenden Flüssigkeit und der Einwirkung der Luft entzieht.

Dieses Resultat könnte im ersten Augenblick auffallend erscheinen, wenn man es mit der raschen Hefevermehrung vergleicht, die beim Kneten des Mehlteigs mit Wasser stattfindet.

Man muss indessen bei letzterem Falle in Betracht ziehen, dass sich hier die Hefe in unmittelbarer Berührung mit den nährenden Stoffen befindet, ferner dass hinreichend Luft durch das Kneten dem Teige zugeführt wird, demnach *alle* der Hefevermehrung günstigen Bedingungen gegeben *sind*.

5) *Frischer, ausgeschiedener Kleber*

verhält sich, so zu sagen, ganz indifferent d. h. er bringt der Ausbeute an Hefe weder Nutzen noch Schaden.

Versuch Nro. 11 wurde wie Nro 14 angestellt, aber anstatt 4 Leim, 4 feuchter Kleber zugegeben und ergab 1,25 Hefe.

6) *Kleber der durch Einmaischen verändert ist, d. h. eingemaischtes Mehl*

liefert eine gute Ausbeute.

Nro. 40. Zu 100 Wasser wurden bei 70° C vermittelst 4 Malz in Zucker übergeführte 15 Waizenmehl ferner 1 Hefe und 2 Tropfen Milchsäure gegeben und wie bei den anderen Versuchen verfahren.

Man erhielt 1,6. Hefe.

Nro. 41 wie Nro. 40, aber in einem flachen Gefässe angestellt lieferte 2,3 Hefe.

7) *Kleber durch Keimen verändert, sogenannte Diastase d. h. Malz*

liefert, selbst bei Anwendung von wenig Zucker, sehr gute Resultate, wie folgende Versuche beweisen.

Nro. 47. Zu 50 Wasser wurden 2½ Krümelzucker 2 Stärke (als Kleister), 2½ Malz, 1 Hefe und 2 Tropfen Milchsäure gegeben.

Man erhielt 1,78 Hefe.

Bei weitem besser wirkt Malz dessen Stärkemehl durch Einmaischen bei niedriger Temperatur theilweise in Zucker übergeführt wurde. Siehe Versuch Nro. 78.

8) *Kleber in dem Zustande, in welchem er sich im Sauerteig findet, d. h. Sauerteig*

bewirkte ebenfalls ein günstiges Ergebniss.

Versuch Nro. 16. Zu 100 Wasser wurden 5 Krümelzucker 4 Stärke (als Kleister), 4 Dextrin, 1 Hefe und 6 Sauerteig gegeben und wie bei den andern Versuchen verfahren.

Man erhielt 2,0 Hefe.

Bei dieser Gelegenheit sei zugleich erwähnt, dass 1,0 *Theil Sauerteig ungefähr so viel Zucker in Alkohol umzusetzen vermag, als 0,21* Hefe.

9) *Ammoniaksalze.*

Als solche wurden die durch Uebergiessen von Knochen mit Salzsäure erhaltene sauere, mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit benutzt. Die Lösung wurde mit Milchsäure übersättigt und bei den Versuchen in geeigneter Menge verwendet.

Es zeigte sich, dass diese Ammoniakverbindungen das Wachsthum der Hefe mehr befördern als irgend einer der vorangehenden Körper.

Versuch Nro. 10. Zu 100 Wasser wurde gegeben, 5 Krümelzucker 4 Stärke (als Kleister) 4 Dextrin 1 Hefe, 3 wässrige Salzlösung und wie bei den anderen Versuchen verfahren.

Man erhielt 3,0 Hefe.

b) Stickstofffreie Körper und deren relativer Werth für die Hefe-Gewinnung.

1) *Rohrzucker.*

Leider wurde bei diesen und den folgenden Versuchen als stickstoffhaltiges Nahrungsmittel der Hefe saurer Kleber angewandt, ein Körper, der auf die Hefe-Ausbeute durchaus nicht günstig einwirkt. Doch ist hierauf weniger Gewicht zu legen, da es sich weniger um die Erzeugung von möglichst viel Hefe, sondern um die Feststellung des relativen Werths der einzelnen Stoffe handelt.

Der Rohrzucker gab unter den folgenden Stoffen das schlechteste Ergebniss.

Es wurden 11 Rohrzucker in 100 Wasser gelöst, 1 Hefe und 4 sauer gewordener Kleber zugegeben und bei 15° C. der Gährung überlassen.

Man erhielt 0,3 Hefe.

2) und 3) *Dextrin und Kleister*

wirken beide gleich gut, aber auch bei diesen fand noch keine Neubildung von Hefe statt, wie das Ergebniss von *Versuch* Nro. 3 und 6 zeigt:

Nro. 3. Es wurden 10 Dextrin in 100 Wasser gelöst, *1 Theil* Hefe und 4 Theil saurer Kleber zugegeben etc.

Man erhielt 1,0 Hefe.

Nro. 6. Es wurden 11 Stärke mit 100 Wasser zu Kleister gekocht, 4 saurer Kleber und 1 Hefe zugegeben etc.

Man erhielt 1,0 Hefe.

4) *Krümelzucker*

wirkte besser, als die vorhergehenden Stoffe. Es fand bei diesem eine Neubildung von Hefe statt.

Versuch Nro. 1. Es wurden in 100 Wasser 15 Krümelzucker gelöst, 5 saurer Kleber, und 1 Hefe zugegeben und die Lösung der Gährung überlassen.

Man erhielt 1,3 Hefe.

5) *Rohrzucker zugleich mit Dextrin angewandt*

hatte selbstverständlich die Ausbeute an Hefe, die reines Dextrin gegeben haben würde vermindert.

Versuch Nro. 4. Es wurde eine Lösung von 5½ Rohrzucker und 5½ Dextrin in 100 Wasser bereitet, 4 sauerer Kleber und 1 Hefe zugegeben. etc.

Man erhielt 0,68 Hefe.

Nro. 2 mit reinem Rohrzucker ergab 0,3 Hefe.

Nro. 3 mit Dextrin 1,0 Hefe.

6) *Stärkezucker zugleich mit Dextrin angewandt.*

Die Hefe bildende Kraft des Stärkezuckers wird durch die Mitanwendung des Dextrins vermindert.

Versuch Nro. 5. Es wurden 7 Zucker, 5 Dextrin in 100 Wasser gelöst, 4 saurer Kleber und 1 Hefe zugegeben etc.

Man erhielt nur 0,9 Hefe.

7) *Stärkezucker zugleich mit Stärkemehl* (als Kleister)

angewandt, gab das beste Resultat:

Nro. 7. 5½ Stärke wurde mit 100 Wasser zu einem Kleister gekocht, in demselben 4 saurer Kleber und 7 Zucker gelöst und 1 Hefe zugegeben.

Man erhielt 1,6 Hefe.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Versuche.

Fassen wir das Ergebniss der Versuche kurz zusammen, so folgt, dass:

A unter den stickstoffhaltenden Nahrungsmitteln *Leim, Hühner-Eiweiss, Kleber, in frischem Zustande, sauer gewordener Kleber oder solcher, wie er im Mehl enthalten ist,* unanwendbar sind zur Hefe-Vermehrung

Dass dagegen:

Sauerteig, Malz für sich und eingemaischt und namentlich Ammoniak-Salze sehr gute Nahrungsmittel der Hefe abgeben.

B unter den stickstofffreien Nahrungsmitteln *Rohrzucker unanwendbar, Dextrin und Kleister minder gute Ergebnisse als Krümelzucker geben, namentlich letzterer mit verdickenden Stoffen und Stärkekleister gemischt ausgezeichnete Resultate liefert.*

Das Resultat mit den *Ammoniak-Salzen* ist äusserst interessant und veranlasste mich weitere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Es war namentlich ausfindig zu machen,

1) *welche Salze und in welchem Mischungsverhältnisse sie anzuwenden sind, um das grösstmöglichste Hefequantum zu erhalten.*

2) *in welcher Menge diese Salze der Zuckerlösung zuzugeben sind,*

3) in welchem Verhältniss die Hefe-Ausbeute zu derjenigen steht, die das beste organische stickstoffhaltige Nahrungsmittel liefert.

I. Welche Salze und in welchem Verhältnisse sind sie unter einander anzuwenden, um die grösstmöglichste Ausbeute an Hefe zu erzielen.

Bekanntlich schreibt die Agricultur-Chemie, wenn ein für die Cultur einer Pflanze passender Boden bestimmt werden soll vor, die Aschenbestandtheile dieser Pflanze zum Massstabe zu nehmen und dem Boden eine Zusammensetzung zu geben, die jenen Aschenbestandtheilen möglichst nahe kommt.

Ich befolgte diesen Satz und legte die Aschenbestandtheile der Hefe der anzuwendenden Mischung von Salzen zu Grunde.

Der erhaltenen Salzmischung fügte ich soviel Stickstoff

in Form von Ammoniak bei, als die Hefe im Verhältniss zu ihren unorganischen Stoffen enthält.

Die erhaltene alkalische Lösung wurde zur Hälfte mit Salzsäure, zur andern mit Milchsäure gesättigt und mit letzterer Säure etwas angesäuert.

II. In welcher Menge sind diese Salze der Zuckerlösung zuzugeben.

Ich habe darüber folgende Versuche angestellt und bei denselben selbstverständlich die am meisten Hefe bildenden stickstofffreien Stoffe (Stärke und Zucker) in Anwendung gebracht.

Sie gaben soviel neue Hefe, als ich bis jetzt noch auf keine andere Weise erhielt.

Nro. 60. Zu 100 Wasser wurden 12 Krümelzucker 3 Stärke, als Kleister, 0,16 Salze ferner 1 Hefe gesetzt und bei 15° C gähren lassen.

Man erhielt 6,2 Hefe.

Nro. 57 wurde ganz so wie Nro. 60 angestellt, aber erhielt anstatt 0,16 Salze 0,25 Salze.

Man erhielt 6,2 Hefe.

Nro. 59. Es wurden anstatt 0,16 Salze 0,12 Salze angewandt.

Man erhielt 5,1 Hefe.

Nro. 61 mit 0,33 Salzen gab 5,2 Hefe.

Demnach genügt, 0,16 p.C. dieser Salze und wirkt diese Menge bereits eben so gut als 0,25.

0,12 wirkt weniger gut. Diese Menge ist zu gering.

0,32 wirkt ebenfalls weniger. Diese Menge ist bereits zu gross.

Man sieht welchen grossen Einfluss die richtige Mischung der Salze und das richtige Verhältniss auf die Hefe-Ausbeute ausübt.

III. In welchem Verhältniss steht die Hefen-Ausbeute zu derjenigen, die das beste stickstoffhaltige Nahrungsmittel, das Malz, liefert.

Diese Versuche wurden in 10 mal grösserem Verhält-

nisse als bisher angestellt und ausserdem in etwas verschiedener Weise bei denselben verfahren.

Es wurde nämlich die gebildete Ober- und Unterhefe gesammelt, direct gewogen und dann erst ein gewisser Theil dieser Hefe mit Normal Zuckerlösung auf ihre zuckerumsetzende Kraft, d. h. auf ihren Gehalt an wirksamer Hefe geprüft.

Nro. 78. Ein Absud von 1 Hopfen in 40 Wasser wurde zu 150 vermittelst 600 Wasser bei 60° C eingemaischten Malzschrot gebracht und die geklärte Zuckerlösung auf 20° C abkühlen gelassen. Man setzte ihr 10 Hefe zu und liess sie 60 Stunden gähren. Die gebildete Hefe wurde abgenommen, mit der Unterhefe vereinigt und gewogen. Man erhielt 40 frische Hefe. 1 Theil davon wurde mit Normal-Zuckerlösung geprüft. Man erhielt fast genau 1 Hefe, demnach sind die 40 Hefe gleich 40 berechneter Hefe.

Nro. 79. 30 Stärke wurde mit 100° Wasser zu Stärkekleister gekocht, 120 Krümelzucker, 10 Hefe und 1,6 phosphorsaure Ammoniaksalze zugegeben. Man überliess die Lösung bei 20° der Gährung. Die gesammelte Hefe wog nur 25 Gewichtstheile; 0,50 G. Theile wurden mit Normal-Zuckerlösung geprüft. Man erhielt 1,2 sogenannte Hefe, was auf die ganze Menge berechnet 60 G. Theile Hefe ausmachen würde. Diese beiden Versuche zeigen, dass die vermittelst phosphorsaurer Ammoniak-Salze dem Gewichte nach erhaltene Ausbeute an Hefe weniger beträgt, als die durch Malz erhaltene, dass indessen erstere nichts destoweniger ungefähr ein halb mal so viel Zucker in Alkohol umzusetzen vermöge und daher ungefähr 50 p.C. mehr Werth besitzt.

Es geht ferner hervor, dass die durch Malz erzeugte Hefe unrein ist und entweder klebrige Theile, abgestorbene Hefezellen oder Cellulose-Theilchen enthält, dagegen die durch Salze dargestellte Hefe reiner, freier von verunreinigenden Stoffen ist.

Die grössere Reinheit derselben geht schon aus der helleren Farbe und dem geringeren specifischen Gewicht, das diese Hefe besitzt, hervor. Diese Beobachtung kann möglicherweise von grossem praktischen und wissenschaftlichen

Werth sein. Da nämlich diese Hefe reiner ist und weniger klebrige zur Zersetzung geneigte Stoffe enthält, so ist anzunehmen

1. dass diese Hefe selbst weniger zur Zersetzung geneigt und daher leichter aufzubewahren und zu erhalten sein wird,

2. dass die Analyse dieser Hefe einen geringeren Stickstoff-Gehalt und demnach eine Zusammensetzung ergeben wird, die sich mehr derjenigen der Pflanzen nähert.

Ich behalte mir vor über diesen Gegenstand weitere Untersuchungen anzustellen. Ausser den angeführten Versuchen habe ich noch mehrere andere, die Hefe betreffende Untersuchungen angestellt, die ich später veröffentlichen werde.

LXVIII.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd.

Von

A. Borodin.

(A. d. Bullet. de St. Pétersbourg t. VII.)

Es giebt einzelne Punkte in dem chemischen Verhalten der Aldehyde, die noch sehr wenig studirt worden sind. So ist das Verhalten der Aldehyde zu den Metallen noch vollkommen unklar. Man behauptete gewöhnlich, dass die Aldehyde, den Alkoholen analog, Metallderivate, durch Austausch eines Theils von Wasserstoff gegen Metall, geben können. Die Thatsachen, welche der obigen Anschauungsweise als Basis dienen sollen, sind aber keineswegs genügend. Auch sind die Angaben über einzelne Aldehyde in dieser Hinsicht durchausnicht übereinstimmend.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, zu dem Studium der Aldehyde in dieser Richtung beizutragen.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich das Verhalten des Natriums zum Valeraldehyd gewählt, da namentlich dieser Gegenstand als Ausgangspunkt für einige Arbeiten diente, welche auf der Annahme eines Natriumvaleraldehydats gegründet sind.

Meine erste Sorge war, durch die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd ein Product von constantem Natriumgehalt zu bekommen. Es ist mir aber nicht gelungen.

Das Aldehyd, welches ich zu meinem Versuchen gebraucht habe, war von zweierlei Ursprung: das eine war aus dem, von Trommsdorff in Erfurt bezogenen, schwefligsauren Valeryl-Natrium durch Zersetzen mit Sodalösung bereitet, das andere aus chemisch reinem Amylalkohol von mir selbst dargestellt. Ich bin dabei im Wesentlichen der von Parkinson vorgeschlagenen Methode (S. Ann. d. Ch. u. Pharm. XC, 114) gefolgt, nur habe ich das Waschen des rohen Products mit Kalilösung unterlassen, und die ölige Schicht ohne Weiteres mit einer concentirten Lösung von doppelt schwefligsaurem Natron behandelt. Ich habe für jede Operation 100 Grm. Amylalkohol, 157 Grm. concentrirter Schwefelsäure, zu der ich dann ein gleiches Volum Wasser zusetzte, und 111 Grm. doppelt chromsaures Kali, in 1200 Grm. Wasser gelöst, genommen. Bei Anwendung dieser Quantitäten und beim Gebrauche von reinem Amylalkohol statt Fuselöls, hat man sich nicht vor einer starken Reaction zu fürchten und das Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure kann alles auf einmal zum chromsauren Salze zugegossen werden. Das gewonnene Aldehyd macht etwa $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{6}$ von dem Gewichte des Alkohols aus.

Wird Natrium in kleinen Portionen in Valeraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, so bewirkt das erste Stückchen eine lebhafte Reaction. Das Gemisch erhitzt sich bis zum Sieden, wenn man nicht für gute Abkühlung sorgt; es entweicht Wasserstoffgas, und das Metall löst sich vollkommen auf. Die Flüssigkeit erhält dabei einen ganz anderen Geruch. Bei weiterem Zusatz von Natrium hat man sich nicht mehr solch einer starken Reaction

zu fürchten, die letztere verläuft ruhig, es wird unter fortwährender Wasserstoffgasentwickelung Natrium aufgelöst, bis endlich die Einwirkung aufhört, indem das Metall mit einer Schicht des gallertartigen Products umhüllt wird. Erwärmt man das Gemisch, so löst sich die gallertartige Hülle auf, und die Einwirkung findet von Neuem statt; sie wird aber stets schwächer und schwächer, und die Masse wird immer dickflüssiger. Will man so viel wie möglich Natrium in Lösung bringen, so muss die Temperatur des Gemisches bis auf $140^0 - 150$ getrieben werden; die Masse nimmt dabei stets eine gelbliche Farbe an. Die Quantität des Metalls, die man auf diese Art lösen kann, beträgt ungefähr $\frac{1}{10} - \frac{1}{8}$ von dem Gewichte des angewandten Aldehyd. Das Gemisch erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen, weichen, nicht krystallinischen Masse.

Wendet man ein polymere Verbindungen enthaltendes Aldehyd an, so ist das Product mehr gallertartig; dabei verläuft die Reaction von vorn herein ruhig. Wird reines Aldehyd vorher mit einem gleichen Volum Benzol zusammengemischt, so ist das Product dem oben beschriebenen vollkommen ähnlich, nur findet hier die Einwirkung in der Kälte nicht mehr statt.

Sollte das Product der Reaction wirklich ein dem Natriumalkoholat analoges Natriumvaleraldehydat enthalten, so wäre zu erwarten, dass es, bei der Zersetzung mit Wasser, Aldehyd, oder wenigstens ein Polymer oder Isomer desselben geben würde. Das Product wird auch in der That durch Wasser zersetzt, aber unter den Zersetzungsproducten ist es mir keineswegs gelungen, einen Körper von der Zusammensetzung des Aldehyds aufzufinden; man bekommt dabei ganz andere Verbindungen, wie man weiter unten sehen wird. — Wird die erstarrte Masse, nach dem Entfernen von ungelöstem Natrium, mit wenig Wasser zusammengebracht, so löst sie sich zu einer klaren Lösung auf. Durch Zusatz von mehr Wasser wird das Gemisch milchig, und es scheidet sich bald eine gelbliche ölige Schicht ab, welche auf der wässrigen schwimmt.

Die wässrige Schicht reagirt stark alkalisch und riecht *nach Amylalkohol; mit* Kohlensäure gesättigt und mit et-

was Aether gewaschen (um den etwa gelösten Amylalkohol und andere Producte zu entfernen) hinterlässt sie beim Abdampfen eine weisse Salzmasse. Wird diese letztere wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so entweicht viel kohlensaures Gas, und es scheidet sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ab, die aus fast reiner Baldriansäure besteht. Sie besitzt alle Eigenschaften der letzteren, siedet grösstentheils zwischen 173° und 176°, hat denselben Geruch und giebt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, ein Barytsalz, welches dem baldriansauren vollkommen ähnlich ist.

1,111 Grm. von dem bei 150° getrockneten Barytsalze gaben 0,764 schwefels. Baryt, d. h. 0,4405 Ba.

	berechnet:	gefunden:
$C_5H_9BaO_2$	40,44 p.C.	40,45 p.C. Ba.

Das was über 176° siedet, ist ein Gemisch von Baldriansäure mit einer zwischen 200° — 220° siedenden, neutralen Flüssigkeit; diese letztere bildet sich aber in so geringer Menge, dass ich sie nicht weiter untersuchen konnte.

Die Baldriansäure macht etwa $\frac{1}{3}$ von dem Gewichte des Aldehyds aus. Das Mengenverhältniss der Säure ist viel zu gross, um der zufälligen Oxydation des Aldehyds an der Luft zugeschrieben werden zu können. Um jede Unbestimmtheit in dieser Hinsicht zu beseitigen, habe ich den Versuch in einem mit Wasserstoffgas angefüllten Apparate ausgeführt; das Gasleitungsrohr war in Quecksilber eingetaucht, und auf diese Weise von der Luft abgesperrt. Das Mengenverhältniss der sich bildenden Säure blieb aber stets dasselbe, weshalb die letztere auf Kosten des im Aldehyd enthaltenen Sauerstoffs sich bilden muss.

Die wässrige Schicht enthält also neben Aetznatron noch baldriansaures Natron.

Die ölige Flüssigkeit, welche sich beim Zersetzen des rohen natriumhaltigen Products durch Wasser ausscheidet, wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sie ist leichter als Wasser, hat einen aromatischen und zugleich an Amylalkohol erinnernden Geruch, einen brennenden Geschmack und ist vollkommen neutral. Ihre

Farbe ist stets gelblich, sie destillirt fast ohne Rückstand und stellt im Wesentlichen ein Gemisch von drei Körpern vor. Diese letzteren können durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden.

Diese ölige Flüssigkeit macht etwa $\frac{5}{8}$ von dem Gewichte des Aldehyds aus.

Der flüchtigste von den drei darin enthaltenen Körpern siedet bei 132°, und hat sowohl alle physikalischen Eigenschaften als auch die Zusammensetzung des Amylalkohols.

0,3455 Grm. dieses Körpers gaben: 0,425 Grm. Wasser und 0,853 CO_2 entsprechend 0,0472 Grm. Wasserstoff und 0,2326 Kohlenstoff.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_5H_{12}O$

	berechnet:	gefunden:
C_5	= 68,18 p.C.	67,33 p.C.
H_{12}	= 13,64 p.C.	13,66 p.C.

Die Bildungsweise des Alkohols aus dem Aldehyd muss hier durch directe Addition von Wasserstoff erklärt werden:

$$C_5HO_{10} + H_2 = C_5H_{12}O.$$

Der zweite Körper, der in dem rohen Oele enthalten ist, stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit vor. Er ist neutral, riecht aromatisch, angenehm, hat einen brennenden, aromatichen Geschmack und ist ohne Zersetzung destillirbar. Sein Siedepunkt liegt genau bei 203°,3 (corrigirt) bei 764,2 Mm. Barometerstand. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,8569.

In Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löst er sich in jedem Verhältnisse auf. In Wasser ist er fast unlöslich.

1) 0,3595 Grm. gaben 0,4715 Grm. Wasser und 1,0075 Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0524 Grm. Wasserstoff und 0,2747 Grm. Kohlenstoff.

2) 0,316 Grm. gaben 0,410 Grm. Wasser und 0,879 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0455 Grm. Wasserstoff und 0,2397 Grm. Kohlenstoff.

3) 0,245 Grm. gaben 0,300 Grm. Wasser und 0,685 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0333 Grm. Wasserstoff und 0,1868 Grm. Kohlenstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{10}H_{22}O$.

berechnet:	gefunden:		
	No. 1.	No. 2.	No. 3.
C_{10} = 75,94 p.C.	76,41 p.C.	75,85 p.C.	76,24 p.C.
H_{22} = 13,92 p.C.	14,54 p.C.	14,39 p.C.	13,60 p.C.

Alle drei Analysen sind mit Producten von verschiedener Bereitung gemacht worden.

Der Körper hat also die Zusammensetzung des Amyläthers $(C_5H_{11})_2O$, oder des Caprinalkohols. Dem chemischen Charakter nach gehört er aber unbedingt zu den einatomigen Alkoholen, wofür die unten folgenden Thatsachen sprechen.

Essigsäure wirkt auf den Körper $C_{10}H_{22}O$ sehr leicht ein, wenn man beide Substanzen in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur von 150°—170° aussetzt. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet, der gelbliche Inhalt der Röhren scheidet durch Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden muss. Es destillirt ohne Zersetzung, indem der grösste Theil davon bei 213°—217° (nicht corrigirt) übergeht. Der wahre Siedepunkt der mittlern Portion liegt genau bei 219,5° (corrigirt) bei 770 Mm. Barometerstand. Das Product stellt eine farblose, neutrale Flüssigkeit vor, leichter beweglich als der Körper $C_{10}H_{22}O$, von einem aromatischen, pfefferartigen Geruch, unlöslich in Wasser, aber mit Alkohol, Aether und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Auf die Zunge gebracht, scheint sie Anfangs ganz geschmacklos zu sein, später aber fühlt man einen brennenden Geschmack, der immer stärker wird und einen sehr unangenehmen, balsamischen Nachgeschmack hinterlässt. Das specifische Gewicht ist (bei 0° bestimmt) = 0,883.

0,381 Grm. gaben 0,4050 Grm. Wasser und 1,0065 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0450 Grm. Wasserstoff und 0,2745 Grm. Kohlenstoff.

Dieses Resultat entspricht der Formel $C_{12}H_{24}O_2$:

berechnet:	gefunden:
C_{12} = 72,00 p.C.	72,04 p.C.
H_{24} = 12,00 p.C.	11,81 p.C.

Die Entstehung dieses Products könnte also durch die Gleichung $C_{10}H_{22}O + C_2H_4O_2 = C_{12}H_{24}O_2 + H_2O$ ausgedrückt werden. Man kann es also als den Essigsäureäther des Alkohols betrachten, wofür auch sein Verhalten zum Aetzkali spricht. Ich habe mich überzeugt, dass wässrige und noch besser weingeistige Kalilösung, mit dem Producte erhitzt, essigsaures Kali und den ursprünglichen Körper $C_{10}H_{22}O$ giebt: $C_{12}H_{24}O_2 + KHO = C_2H_3KO_2 + C_{10}H_{22}O$.

Die Reaction der Bildung sowohl, als auch der Zersetzung, sind beide vollkommen rein und geben keine Nebenproducte.

Wird der Körper $C_{10}H_{22}O$ mit Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160—170° erhitzt, das Product zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, destillirt, so erhält man ein Oel, welches den Benzoëäther von $C_{10}H_{22}O$ vorstellen muss. Es ist neutral, leichter als Wasser, hat einen schwachen, etwas an benzoësaures Aethyl erinnernden Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und hat einen weit über 280° liegenden Siedepunkt. Wässrige oder weingeistige Kalilösung zersetzt es in der Wärme, indem der Körper $C_{10}H_{22}O$ und benzoësaures Kali erzeugt wird. Auch hier sind die Reactionen vollkommen glatt und rein. Die für die Analyse bereitete Portion ging mir leider verloren. Ich muss noch erwähnen, dass ein ganz ähnliches Product erhalten wird, wenn man den Körper $C_{10}H_{22}O$ mit Chlorbenzoyl zusammenbringt. Das Gemisch erwärmt sich in Folge der beginnenden Reaction, welche durch gelindes Erhitzen zu Ende gebracht werden muss, wobei Salzsäuregas ausgetrieben wird. Die Reaction verläuft ebenfalls rein.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf den Körper $C_{10}H_{22}O$ sehr leicht ein. Die erste Einwirkung ist äusserst lebhaft, später geht sie aber ruhig vor sich und bedarf zu ihrer Vollendung sogar künstlicher Wärme. Bei der Destillation geht zuerst Phosphoroxychlorid über, dann, etwa bei 175 bis 185°, eine farblose, ölige, chlorhaltige und neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, unlöslich in Wasser, auf welchem sie schwimmt. Bei der Reaction wird viel Salzsäuregas entwickelt. (Das obige Product könnte mög-

licherweise den Chlorwasserstoffsäureäther von $C_{10}H_{22}O$ vorstellen).

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper $C_{10}H_{22}O$ leicht auf, wobei das Gemisch sich erwärmt und eine dunkelrothe Farbe annimmt. Wird die Lösung erhitzt, so bräunt sie sich und entwickelt Schwefligsäureanhydrid. Mit Wasser verdünnt, scheidet sie ein braunes Oel an die Oberfläche aus; die wässrige Schicht enthält, neben freier Schwefelsäure noch eine organische, schwefelhaltige Säure, die sich zu $C_{10}H_{22}O$ wahrscheinlich so verhält wie die Aethylschwefelsäure zu C_2H_6O.

Verdünnte Schwefelsäure scheint auf den Körper $C_{10}H_{22}O$ nicht zu wirken.

Wird der Körper $C_{10}H_{22}O$ mit Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht zusammengebracht, so entsteht in der Kälte noch keine Reaction; die Salpetersäure löst den Körper nicht auf, sie giebt ihm nur eine rothe Färbung. Bei gelindem Erwärmen erfolgt aber sogleich eine lebhafte Einwirkung; es entweichen rothe Dämpfe und der Körper $C_{10}H_{22}O$ wird in ein gelbliches, eigenthümlich nach Wanzen riechendes, neutrales Oel verwandelt, das von Wasser, in welchem es zu Boden sinkt, nicht gelöst wird und ohne Zersetzung destillirbar zu sein scheint. Natrium wird von dem Körper $C_{10}H_{22}O$ unter Wasserstoffgasentwickelung gelöst, und die in der Wärme mit Natrium gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche in Steinöl löslich ist und durch Wasser in Aetznatron und den Körper $C_{10}H_{22}O$ zersetzt wird.

Wird $C_{10}H_{22}O$ auf bis 250—300° erhitzten Natronkalk gegossen, so findet eine Einwirkung statt; es entweicht eine angenehm riechende Flüssigkeit, und der Natronkalk backt zu einer Masse zusammen, deren wässrige Lösung, auf Zusatz von Salzsäure, eine flüchtige fette Säure ausscheidet. Diese letztere ist flüssig, leichter als Wasser, worin sie sich nicht auflöst, besitzt einen etwas an Buttersäure erinnernden Geruch und einen hohen Siedepunkt.

Dieselbe Säure scheint sich zu bilden, wenn ein Gemisch von $C_{10}H_{22}O$ mit Schwefelsäure in eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali gegossen und destillirt wird. Ein

Theil des $C_{10}H_{22}O$ wird dabei verharzt und das Destillat enthält neben viel Wasser ein auf der Oberfläche schwimmendes Oel, welches zum Theil von kohlensaurem Natron unter Aufbrausen gelöst wird. Der nicht gelöste Theil ist ein neutrales, angenehm nach Früchten riechendes Oel. Die Sodalösung enthält das Salz einer fetten Säure, welche der obigen vollkommen ähnlich zu sein scheint.

Wegen Mangel an Material bin ich gezwungen, die genauere Untersuchung der zuletzt beschriebenen Körper aufzuschieben; aber schon aus dem, was ich mitgetheilt habe, ist leicht einzusehen, dass der Körper $C_{10}H_{22}O$: 1) mit Säuren direct zusammengesetzte Aether bilden kann, 2) einer Ersetzung von Wasserstoff durch Natrium fähig ist, und 3) bei der Oxydation eine Säure liefert, — folglich die wesentlichsten Eigenschaften eines Alkohols besitzt.

Es könnte der wahre Alkohol der Caprinsäure eben so gut wie ein Isomer des letzteren sein. Da der wahre Caprinalkohol noch nicht bekannt ist, und also kein Vergleich gemacht werden kann, so kann auch nichts Entscheidendes darüber gesagt werden. Ich bin aber eher geneigt, den Körper für ein Isomer zu halten, da die von mir erhaltene Säure von der Caprinsäure verschieden zu sein scheint. Uebrigens bedarf dieser Gegenstand einer genaueren Untersuchung, mit der ich soeben beschäftigt bin.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Valerylaldehyd muss in naher Beziehung zur Bildung der Baldriansäure stehen, da der erstere aus dem Aldehyd durch Sauerstoffverlust, die letztere durch Sauerstoffaufnahme entstehen kann. Der ganze chemische Vorgang könnte etwa durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1) $3C_5H_{10}O + Na_2 = C_5H_9NaO_2 + C_{10}H_{21}NaO$

2) $C_{10}H_{21}NaO + H_2O = C_{10}H_{22}O_2 + NaHO$.

Diese Erklärungsweise findet ihre Bestätigung auch in dem Factum, dass beim Zersetzen durch Wasser der festen Masse, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Valerylaldehyd entsteht, — neben baldriansaurem Natron auch Aetznatron gebildet wird.

Der dritte Körper, der neben Amylalkohol und $C_{10}H_{22}O$ in dem rohen Oele sich befindet, ist eine hellgelbe, neutrale

Flüssigkeit von der Consistenz des Olivenöls, vollkommen geschmacklos, in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Geruch ist schwach und durchaus nicht aromatisch. Er hat keinen bestimmten Siedepunkt, fängt schon bei 250° an zu kochen, und die Temperatur steigt bis etwa auf 280 — 290° und noch höher. Trotz dieses Verhaltens bei der Destillation scheint er im Wesentlichen kein Gemisch zu sein; ich habe drei Portionen von verschiedener Bereitung und verschiedenem mittleren Siedepunkt analysirt und bin zu denselben Resultaten gekommen.

1) 0,2645 Grm. einer bei 280—290° übergehenden Flüssigkeit gaben 0,286 Grm. Wasser und 0,747 Grm. Kohlensäureanhydrid; folglich 0,0317 Grm. Wasserstoff und 0,2037 Grm. Kohlenstoff.

2) 0,285 Grm. einer ebenfalls bei etwa 280 — 290° siedenden Portion gaben 0,316 Grm. Wasser und 0,8135 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0351 Grm. Wasserstoff und 0,2218 Grm. Kohlenstoff.

3) 0,3175 Grm. einer im Mittel bei 250—260° übergegangenen Flüssigkeit gaben 0,3395 Grm. Wasser und 0,9140 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0377 Grm. Wasserstoff und 0,2492 Grm. Kohlenstoff.

Diesen Resultaten steht am nächsten die Formel:

$$C_{10}H_{18}O.$$

	Berechnet.	Gefunden.		
		Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
C_{10}	= 77,92 p.C.	77,01 p.C.	77,82 p.C.	78,49 p.C.
H_{18}	= 11,69 „	11,98 „	12,31 „	11,88 „

Demnach ist der Körper mit Camphol isomer.

Das specifische Gewicht der bei 280 — 290° siedenden Portion ist (bei 17°) = 0,9027. Natrium wird von dem Körper $C_{10}H_{18}O$ in der Wärme unter Wasserstoffgasentwickelung gelöst; nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer amorphen, durchsichtigen Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Brom wirkt auf den Körper $C_{10}H_{18}O$ stark ein und verwandelt ihn in ein schweres, in Wasser unlösliches Oel.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. giebt mit dem Körper beim Erhitzen eine dicke, gelbe Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, ohne sich zu lösen.

Durch Natronkalk wird der Körper $C_{10}H_{18}O$ in der Hitze verharzt und scheint keine Säure zu geben. Kalilösung ist scheinbar ohne Wirkung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper unter Wärmeentwickelung und Bräunung gelöst. Verdünnte Säure, ebenso wie andere schwächere Säuren, scheinen keine Wirkung auszuüben. Concentrirte Salzsäure löst ihn nicht auf, ertheilt ihm aber beim Erhitzen eine braune Farbe.

Von der chemischen Natur dieses Körpers kann man noch nichts Entschiedenes sagen. Seine empirische Formel zeigt uns nur, dass er durch Wegnahme von Sauer- und Wasserstoff aus dem Valeraldehyd abgeleitet werden muss:

$$C_{10}H_{18}O = 2C_5H_{10}O - O - H_2.$$

Diese Beziehung ist aber nicht ohne Interesse, da wir in der Bildung eines sauerstoff- und wasserstoffärmeren Körpers (im Vergleich mit dem Aldehyd) einen Aufschluss für so manche Erscheinungen finden, welche wir bei der Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd beobachten. So sehen wir hier z. B. wieder eine Bedingung für die Bildung der Baldriansäure auf Kosten des in dem Aldehyde selbst enthaltenen Sauerstoffs; wir sehen ferner auch die Bedingung für das Freiwerden von Wasserstoffgas während der Reaction, und endlich finden wir hier auch die Quelle für den zum Aldehyd sich addirenden Wasserstoff bei der Bildung des Amylalkohols.

Ausser diesen drei Körpern enthält die ursprüngliche ölige Flüssigkeit nur noch etwas von einer unbestimmten Substanz, welche den sehr unbedeutenden Destillationsrückstand bildet.

Es bleibt mir jetzt noch übrig, das relative Mengenverhältniss dieser Körper in der öligen Flüssigkeit anzudeuten. Es ist nicht immer constant und scheint von der Energie und Dauer der Reaction sowohl, als auch von der Temperatur und Masse abhängig zu sein. Doch macht der Körper $C_{10}H_{22}O$ stets das Hauptproduct aus; denn man könnte *sagen, dass* der Amylalkohol im Mittel nur 15—25

p.C., der Körper $C_{10}H_{18}O$ etwa 20—30 p.C. von dem Gemische ausmacht, während das Uebrige aus dem Körper $C_{10}H_{22}O$ (nebst den 2—3 p.C. Destillationsrückstand) besteht.

Die wesentlichen Producte der Reaction sind also: Baldriansäure, Amylalkohol, die neuen Körper $C_{10}H_{22}O$ und $C_{10}H_{18}O$ und Wasserstoffgas.

Aus dieser Beschreibung ist wohl zu ersehen, dass das Verhalten des Aldehyds zum Natrium gar nicht so einfach und überhaupt ganz anders ist, als man gedacht hat. Es verlaufen hier augenscheinlich mehrere Reactionen neben einander; diese mögen, für sich genommen, ganz rein sein, der ganze Vorgang kann aber doch nicht durch eine gemeinschaftliche Gleichung ausgedrückt werden.

Die Resultate dieser Arbeit, kurz zusammengefasst, sind folgende:

1) Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd wird Wasserstoff durch Metall ausgetrieben; die dabei sich bildende natriumhaltige Substanz ist aber kein einfaches Substitutionsproduct, sondern ein Gemisch.

2) Beim Behandeln dieses Gemisches mit Wasser wird dasselbe zersetzt.

3) Unter den Zersetzungsproducten wird weder Valeraldehyd, noch ein mit dem letzteren isomerer oder polymerer Körper aufgefunden, was für die Abwesenheit eines Natriumvaleraldehydats in der ursprünglichen Substanz spricht.

4) Die wesentlichen Zersetzungsproducte sind aber: Aetznatron, baldriansaures Natron, Amylalkohol und zwei neue Körper: $C_{10}H_{22}O$ und $C_{10}H_{18}O$.

5) Die Baldriansäure wird auf Kosten des im Aldehyd selbst enthaltenen Sauerstoffs gebildet, und nicht als Nebenproduct durch Oxydation des Aldehyds an der Luft.

6) Der Körper $C_{10}H_{22}O$ ist ein einatomiger Alkohol, welcher mit dem der Caprinsäure entsprechenden identisch oder eher isomer sein kann.

7) $C_{10}H_{18}O$ ist ein neutraler Körper von noch unbe-

stimmter chemischer Natur, scheint aber durch Natrium ersetzbaren Wasserstoff zu enthalten.

Weit entfernt, daraus Schlüsse für das Verhalten anderer Aldehyde zu ziehen, habe ich die Absicht, weitere Forschungen zu unternehmen, um zu entscheiden:

1) Ob die Homologen vom Valeraldehyd unter gleichen Bedingungen sich analog verhalten und Alkohole geben, welche dem Körper $C_{10}H_{22}$ homolog sind.

2) Ob nicht bei der Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von zwei Aldehyden ein intermediärer Alkohol gebildet wird, ähnlich wie z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei Alkohole zugleich — gemischte oder intermediäre Aether, bei der Elektrolyse der Salze von zwei verschiedenen fetten Säuren intermediäre Kohlenwasserstoffe, bei ihrer Destillation intermediäre Ketone u. s. w. entstehen.

Auf diese Art wäre es vielleicht möglich, bei gleichzeitiger Anwendung, z. B. von C_2H_4O mit $C_5H_{10}O$, oder von C_3H_6O mit C_4H_8O Alkohole zu bekommen, welche mit dem der Oenanthylsäure nur isomer wären. Diess könnte vielleicht ein Licht auf die Isomerie der Alkohole werfen.

LXIX.

Ueber die Salze der β-Nitrobenzoësäure und die Einwirkung des Zinks auf eine ammoniakalische Lösung derselben.

Vom

Stud. med. **Sokoloff.**

(Aus d. Bullet. de St. Pétersbourg. T. VII.)

Durch Oxydation des Desoxybenzoins vermittelst Salpetersäure hat Prof. Zinin vor Kurzem eine Säure erhalten, welche zwar die Zusammensetzung der Nitrobenzoë-

säure hat, sich aber von dieser durch eine bedeutend geringere Löslichkeit sowohl in kaltem als auch in kochendem Wasser unterscheidet*). Die nähere Untersuchung dieser Säure wurde mir überlassen, und ich theile hier die Resultate meiner vergleichenden Untersuchungen der Salze beider obengenannten Säuren mit. Zum Unterschiede will ich die gewöhnliche Nitrobenzoësäure durch α-Nitrobenzoësäure, die neue aber durch β-Nitrobenzoësäure bezeichnen.

Die Löslichkeit der Salze wurde auf folgende Weise bestimmt. In kochendes Wasser wurden so lange kleine Quantitäten des Salzes eingetragen, bis ein Theil desselben ungelöst blieb, worauf die zur Untersuchung bestimmte Menge der kochend gesättigten, klar filtrirten Lösung in einen kleinen, mit einem Uhrglase bedeckten Porcellantiegel gebracht und nach dem Erkalten gewogen wurde. Nun wurde die Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zur Trockne verdampft, und nachdem keine Gewichtsverminderung mehr stattfand, durch den Verlust die Menge des Wassers gefunden. Der Rest der Lösung, aus welcher beim Erkalten der grösste Theil des Salzes herauskrystallisirt war, diente zur Bestimmung der Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser, wobei auf gleiche Weise verfahren wurde.

Das *Kaliumsalz* der β-Nitrobenzoësäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in dünnen aber sehr breiten, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, dem sublimirten Naphtalin ähnlich. 1 Th. desselben bedarf bei $+100^0$ C. nur einen halben Theil, bei der gewöhnlichen Temperatur 3 Th. Wasser.

0,444 Grm. des lufttrocknen Salzes hatten im luftleeren Raum nicht an Gewicht verloren, beim Erhitzen bis $+110^0$ aber verloren sie 0,066 Grm., entsprechend 14,86 p.C. oder 2 At. Krystallwasser. Die Formel verlangt 14,93 p.C. Durch den Verlust des Krystallwassers werden die Krystalle undurchsichtig und perlenmutterglänzend.

Das *Kaliumsalz* der α-Nitrobenzoësäure ist schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten; aus der heissen

*) *Dies. Journ.* LXXXIX, 88.

concentrirten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Nadeln aus. 1 Th. desselben bedarf bei +100° C. nur einen halben Theil, bei gewöhnlicher Temperatur aber 7 Th. Wasser.

0,468 Grm. des lufttrocknen Salzes hatten im luftleeren Raume nichts an Gewicht verloren, beim Erhitzen bis +110° C. aber verloren sie 0,040 Grm., entsprechend 8,54 p.C. oder 1 Atom Krystallwasser. Die Formel verlangt 8,07 p.C.

Das *Calciumsalz* der β-Nitrobenzoësäure krystallisirt in glänzenden Blättchen; 1 Th. desselben löst sich bei +100° C. in 12 Th., bei gewöhnlicher Temperatur aber in 32 Th. Wasser.

0,265 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren im luftleeren Raume 0,012 Grm., entsprechend 4,52 p.C. Beim Erhitzen bis +125° C. verloren sie nichts mehr, bei noch weiterem Erhitzen fing das Salz an sich zu zersetzen. 1 At. Wasser erfordert nach der Formel 8,82 p.C. folglich enthält das Salz kein Krystallwasser.

Das *Calciumsalz* der α-Nitrobenzoësäure krystallisirt ebenfalls in Blättchen. 1 Th. desselben löst sich bei +100° C. in 18 Th., bei der gewöhnlichen Temperatur aber in 30 Th. Wasser.

0,237 Grm. des lufttrocknen Salzes hatten im luftleeren Raume nichts an Gewicht verloren, beim Erhitzen bis +110° C. verloren sie 0,0195 Grm., entsprechend 8,22 p.C. oder 1 At. Krystallwasser. Die Formel verlangt 8,82 p.C.

Das *Baryumsalz* der β-Nitrobenzoësäure krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in dünnen Prismen; 1 Th. desselben löst sich bei +100° C. in 8 Th., bei der gewöhnlichen Temperatur aber in 250 Th. Wasser.

0,403 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen bis +110° C., 0,054 Grm., entsprechend 13,42 p.C. oder 2 At. Krystallwasser. Die Formel verlangt 13,33 p.C.

Das *Baryumsalz* der α-Nitrobenzoësäure krystallisirt in kleinen Nadeln. 1 Th. desselben löst sich bei +100° C. in 19 Th., bei der gewöhnlichen Temperatur aber in 265 Th. Wasser.

0,334 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Er-

hitzen bis +100° C. 0,045 Grm., entsprechend 13,47 p.C. oder 2 At. Krystallwasser. Die Formel verlangt 13,33 p.C.

Das *Zinksalz* der β-Nitrobenzoësäure krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen; 1 Theil desselben löst sich bei +100° C. in 80 Th., bei der gewöhnlichen Temperatur aber in 135 Th. Wasser.

0,2875 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen bis +110° C. 0,024 Grm., entsprechend 8,34 p.C. oder 1 At. Krystallwasser. Die Formel verlangt 8,30 p.C.

Das *Zinksalz* der α-Nitrobenzoësäure krystallisirt in platten Nadeln; 1 Th. desselben löst sich bei +100° C. in 13 Th., bei der gewöhnlichen Temperatur aber in 63 Th. Wasser.

0,211 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren im luftleeren Raume 0,034 Grm., entsprechend 16,11 p.C. oder 2 Atomen Krystallwasser; die Formel verlangt 15,338 p.C. Beim Erhitzen bis +110° C. erlitt es keinen weiteren Verlust.

Das *Silbersalz* der β-Nitrobenzoësäure wird als flockiger Niederschlag erhalten; er ist ziemlich leicht löslich in Wasser und enthält kein Krystallwasser.

0,560 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen 0,223 Grm. Silber, entsprechend 39,82 p.C.; die Formel verlangt 39,41 p.C.

Das *Silbersalz* der α-Nitrobenzoësäure enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

Bei der Einwirkung des Zinks auf eine ammoniakalische Lösung der β-Nitrobenzoësäure erhält man eine Azosäure, welche mit der von Prof. Zinin bei der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Nitrobenzil erhaltenen Azobenzoësäure identisch ist.

Zur Darstellung dieser Säure löst man β-Nitrobenzoësäure in einem Ueberschusse von starker Ammoniakflüssigkeit, fügt Zink hinzu und kocht so lange, bis die anfangs dunkelgelbe Farbe der Lösung in eine blassgelbe übergeht. Die klare Lösung giesst man von dem Niederschlage ab, welcher aus metallischem Zink und Zinkoxyd besteht, und *zerlegt* sie durch Salzsäure, wobei sich die Säure als ein *gallertartiger* Niederschlag ausscheidet, der beim Kochen

fast pulverförmig wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Säure fast ganz unlöslich. Auf ihre Identität mit der aus Nitrobenzil erhaltenen schliesse ich aus der Vergleichung zweier ihrer sehr charakteristischen Salze, des Kalium- und Baryumsalzes.

Das *Kaliumsalz* erhält man durch Auflösen der Säure in Kalilauge. Es ist in alkalischen Flüssigkeiten schwer löslich, Wasser aber löst es leicht auf. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheidet ein Ueberschuss von Aetzkali das Salz in kleinen Nadeln aus*). Setzt man einer concentrirten wässrigen Lösung dieses Salzes Alkokol zu, so scheidet es sich sogleich in kleinen Nadeln aus; in seiner Krystallform und in seinem Verhalten gegen Alkohol entspricht es vollkommen dem Kalisalze der von Prof. Zinin erhaltenen Azobenzoësäure.

Das *Baryumsalz* dieser Säure wird erhalten, indem man einer sehr verdünnten Lösung des Kaliumsalzes Chlorbaryumlösung zusetzt, wobei sich sogleich ein aus mikroskopischen, etwas gefärbten Nadeln bestehender Niederschlag bildet.

0,404 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen 0,196 Grm. $\mathrm{CBa_2O_3}$, entsprechend 0,136 Grm. oder 33,66 p.C. Baryum; die Formel $\mathrm{C_8H_4BaNO_3}$ verlangt 33,66 p.C.

Eine vollständige Untersuchung dieser Säure konnte ich nicht unternehmen, weil es mir an Material dazu fehlte, die Identität derselben mit der Azosäure aus Nitrobenzil unterliegt jedoch keinem Zweifel. Durch die Unlöslichkeit ihres Kalisalzes in Alkohol unterscheidet sie sich aber von der Säure, welche Liebert aus der α-Nitrobenzoësäure durch die Einwirkung des Zinks in stark ammoniakalischer Lösung erhalten hat, und mit welcher die von Strecker aus derselben Nitrobenzoësäure durch Natriumamalgam erhaltene Säure identisch zu sein scheint. Alle diese Säuren haben eine gleiche elementare Zusammensetzung — $\mathrm{C_7H_5NO_2}$.

*) Ich muss erwähnen, dass das so erhaltene Salz etwas gefärbt war, während das Kaliumsalz der aus Nitrobenzil erhaltenen Säure ganz farblos war. Die Färbung kam wahrscheinlich von der Unreinheit der Säure her, welche ich, da ich nur 4 Grm. β-Nitrobenzoësäure *besass, nicht* vollkommen rein erhalten konnte.

LXX.
Ueber die Verbindungen des Selens mit Phosphor.

Von
Dr. **Ottm. Hahn** in Harzburg, Mathildenhütte.

Berzelius hat bereits nachgewiesen, dass sich Selen und Phosphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen.

Ich habe nun, gestützt hierauf und auf die grosse Aehnlichkeit, welche das Selen in vielen Fällen mit dem Schwefel zeigt, dessen Phosphorverbindungen bereits bekannt sind, mich bestrebt, die analogen Selenverbindungen darzustellen.

Selen und Phosphor vereinigen sich niemals unter 100° mit einander. Erhitzt man sie aber über diese Temperatur, so erfolgt ihre Verbindung unter lebhafter Feuererscheinung doch ohne jede gefahrvolle Explosion.

Halbselenphosphor, P_2Se.

Dieser dem Phosphoroxyd entsprechende Körper entsteht, wenn man 1 Aeq. Selen und 2 Aeq. Phosphor in einem sauerstofffreien Gase, bei erhöhter Temperatur auf einander wirken lässt. Der Halbselenphosphor ist eine Flüssigkeit von dick öliger Consistenz, die nicht am Glase haftet und einen widrigen zugleich an phosphorige Säure und Selenwasserstoff erinnernden Geruch besitzt. Nach der Destillation, welche stets vorgenommen werden muss, um ihn von beigemengtem Phosphoroxyd zu befreien, das ihn trübe erscheinen lässt, hat er eine schöne dunkelgelbe Farbe. Er kann auch auf die Weise gereinigt werden, dass man ihn unter Wasser durch feine Leinwand presst. Sein Dampf ist farblos. Erkältet man ihn unter —12°, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. In trocknem Zustand an die Luft gebracht entzündet er sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender, einen weissen Rauch ausstossender Flamme.

Unter ausgekochtem Wasser lässt er sich einige Zeit aufbewahren; unter lufthaltigem oxydirt er sich schnell,

überzieht sich mit einer undurchsichtigen Rinde und das darüberstehende Wasser enthält Phosphorsäure und merkwürdiger Weise auch Selen aufgelöst. Letzteres, welches möglicherweise in einer niederen Oxydationsstufe in der Flüssigkeit enthalten ist, kann durch schweflige Säure ausgefällt werden. Alkohol und Aether werden ohne den Halbselenphosphor zu lösen verändert, Schwefelkohlenstoff löst ihn dagegen leicht. Kalte Aetzalkalien sind ohne Einwirkung, kochende zersetzen ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff, Bildung von phosphorsaurem und selenigsaurem Alkali und Selenkalium. Durch rothe rauchende Salpetersäure wird er augenblicklich entzündet. In Metalllösungen überzieht er sich allmählich, schneller beim Kochen, mit einer Rinde von Phosphor- und Selenmetall.

Einfach-Selenphosphor, PSe.

Zu seiner Darstellung bringt man Phosphor in eine Kugelröhre und trocknet ihn in dieser im Wasserstoffstrom. Fügt man hierauf eine dem Phosphor äquivalente Menge Selen hinzu und erwärmt die Masse gelinde, so findet im Augenblick der Vereinigung Wärmeentwickelung mit schwacher Feuererscheinung statt und ein Theil der neu gebildeten Substanz sublimirt in die obere Hälfte der Kugel, während die grössere Menge sofort erstarrt. Durch stärkeres Erwärmen kann auch diese sublimirt werden. Versucht man beide Körper unter siedendem Wasser zu verbinden, so wird letzteres zersetzt und es findet eine heftige Phosphor- und Selenwasserstoffentwickelung statt, ohne dass jedoch eine Verbindung beider Elemente erfolgt. Der Einfachselenphosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, hat eine schöne hellrothe Farbe, die in dünnen Tröpfchen rothgelb wird. Pulverisirt ist er gefälltem Schwefelantimon sehr ähnlich. Sein Bruch ist muschlig und die Flächen sind stark glänzend. An trockner Luft ist er beständig, raucht nicht, riecht jedoch schwach nach Selenwasserstoff; feucht röthet er Lakmus, der Geruch nach Selenwasserstoff tritt stärker hervor und sein Phosphorgehalt oxydirt sich allmählich. Entzündet verbrennt er *mit stark leuchtender* Flamme und rothem Rauche.

Kochende Kalilauge zerstört ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff, es bleibt jedoch stets ein rother Körper zurück, der Phosphor und Selen enthält. Beim Kochen mit kohlensauren Alkalien ist der ungelöst bleibende Rückstand bedeutender. Alkohol und Aether lösen ihn nicht, Schwefelkohlenstoff entzieht ihm Phosphor in wechselnden Mengen. In Metalllösungen wird er schon nach kurzer Zeit schwarz, indem er sich, was ich nicht festzustellen vermochte, entweder mit Einfachselenphosphormetall oder mit einem Gemenge von Phosphor und Selenmetall überzieht.

Der Einfachselenphosphor vereinigt sich leicht mit Selenmetallen zu charakteristischen Verbindungen. Am beständigsten sind die der Alkalien und alkalischen Erden, sehr beständig die der übrigen Selenmetalle. Auf 1 Aeq. Einfachselenphosphor ist in allen diesen Salzen 1 Aeq. Basis enthalten.

Man wählt zur Darstellung der Alkalisalze des Einfachselenphosphors eine Kugelröhre, aus der die Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, und füllt in dieselbe je 1 Aeq. PSe und Selenalkali. Schon nach kurzer Zeit zeigt sich bei mässiger Erwärmung ein schwaches Verpuffen, begleitet von einer auffallenden Farbenveränderung, welche letztere besonders als bestes Kriterium für die gelungene Operation anzusehen ist. Man hört nun mit Erwärmen auf und lässt das Salz im Wasserstoffstrom erkalten.

Nehmen wir an, das Kalisalz solle dargestellt werden, so mengt man die nöthige Gewichtsmenge KSe und PSe innig und rasch und bringt sie in die Kugelröhre. Da das Selenkalium dunkelroth, der Einfachselenphosphor orangeroth ist, so besitzt das Gemenge beider natürlich ebenfalls eine rothe Farbe. Verfährt man nun mit demselben wie oben angegeben, bis die Verpuffung und folglich eine chemische Verbindung eingetreten, so wird man finden, dass die vorher rothe Masse eine fast rein weisse Farbe angenommen hat, ohne dass sich davon etwas verflüchtigte. Rasches Mengen und Einfüllen ist durchaus nothwendig, denn das Selenkalium zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, welche letztere während des Erwärmens Veranlassung zur theilweisen Zersetzung des Alkalisalzes giebt.

Das erhaltene Product ist dann niemals rein weiss, sondern mehr oder weniger roth gefärbt. Erwärmt man das Kalisalz stark, so zersetzt sich dasselbe wieder, indem Einfachselenphosphor absublimirt und die rothe Farbe des zurückbleibenden Selenkaliums wieder zum Vorschein kommt.

Das Kalisalz ist weiss, ziemlich beständig, hält sich an der Luft längere Zeit, riecht jedoch immer schwach nach Selenwasserstoff und überzieht sich in Folge langsamer Zersetzung mit einer rothen Rinde. Lässt man das Salz im Wasserstoffstrom nicht gehörig erkalten, so entzündet es sich sehr leicht bei Berührung mit Luft, und die nach dem Verbrennen alsdann zurückbleibende Masse enthält zum grössten Theil phosphorsaures Kali mit etwas Selenkalium gemengt. In frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ist es löslich, nach einigen Minuten jedoch färbt sich durch ausscheidendes Selen die Lösung roth und es entweicht Selenwasserstoff so lange bis das Salz vollkommen zersetzt ist. Als Endproduct bleibt in der Flüssigkeit freies Selen und phosphorsaures Kali. In absolutem Alkohol, der am besten mit etwas Aether versetzt ist, löst es sich in nicht unbeträchtlicher Menge, jedoch auch nicht ohne geringe Zersetzung. Ein Theil des Alkohols wird hierbei gleichzeitig zerstört, was sein widriger Geruch erkennen lässt. Alle Versuche aus dieser alkoholischen Lösung das Alkalisalz krystallisirt zu erhalten schlugen fehl, da sich die Lösung sowohl unter dem Exsiccator wie unter der Luftpumpe beim Verdampfen zersetzt, wobei zuletzt nur rothe schmierige Rinden zurückbleiben.

Mit der alkoholischen Lösung lassen sich in Metallsalzlösungen leicht Fällungen erzielen. So entsteht in einer Lösung von essigsaurem Blei ein schön schwefelgelber Niederschlag, der längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung braun wird. In essigsaurem Kupferoxyd ist der Niederschlag roth, in einer ammoniakalischen Silberlösung braun. Alle diese Niederschläge habe ich mehrfach analysirt und dabei gefunden, dass sie nicht Einfachselenphosphor-Selenmetall, sondern dieses gemengt mit Selenmetall sind, und zwar letzteres in um so grösserer Menge, je schwächer die Säure des Metalloxydsalzes ist und je rascher

der Niederschlag aus der Flüssigkeit, in der er entstanden ist, abfiltrirt wird. Letztere scheint nämlich zersetzend auf ihn einzuwirken. Sind die zu fällenden Metallsalzlösungen sauer, so erhält man nur Selenmetall, macht man sie dagegen alkalisch, so entsteht reines Einfachselenphosphor-Selenmetall. In feuchtem Zustande oxydiren sich diese Niederschläge sehr leicht, sie sind desshalb rasch mit Alkohol auszuwaschen und zu trocknen.

Von einem auf die angeführte Weise in einer ammoniakalischen Kupferlösung erzeugten Niederschlag stammt die hier angeführte Analyse.

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	24,563	22,371
P	19,690	21,878
Se	54,625	55,751
	98,878	100,000

Hieraus berechnet sich die relative Anzahl der Atome:

P Cu Se
0,635 : 0,774 : 1,383 oder nahezu wie
1 : 1 : 2.

Das Salz hat demnach die Formel CuSePSe. In der Flüssigkeit besass dasselbe das Aussehen wie frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, nach dem Trocknen war es schwarz.

Das Resultat obiger Analyse weicht aus zwei Gründen von dem berechneten ab. Es ist nämlich erstens die Selenbestimmung ungenau, wie ich weiter unten anführen werde und zweitens ist dem auf beschriebene Weise dargestellten Niederschlag stets etwas Selenmetall beigemengt, wodurch einerseits die Quantität des Metalls zu hoch, andererseits die des Phosphors zu niedrig gefunden wird.

Schmilzt man den Einfachselenphosphor mit 2 Aeq. Selenkalium zusammen, so resultirt nach der ebenfalls eintretenden Verpuffung eine rothe Substanz, in der sich leicht unverbundenes Selenkalium nachweisen lässt. Uebergiesst man die Masse nämlich mit alkoholischer Kalilauge, so entzieht ihr diese alles freie Selenkalium und es bleibt weisses Einfachselenphosphor-Selenkalium zurück. Man muss dann *sofort* die Kalilauge abgiessen, sonst wirkt eine längere Berührung derselben auch zersetzend auf das Einfachselen-

phosphor-Selenkalium ein. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass sich der Einfachselenphosphor nur mit 1 Aeq. Basis zu vereinigen vermag, was auch die später angeführten Analysen seiner Verbindungen mit schweren Metallen bestätigen.

Ganz so wie die Darstellung und das Verhalten des Kalisalzes ist die des Natron- und Barytsalzes, nur dass letzteres an der Luft und in wässriger Lösung unbeständiger ist als die beiden vorigen.

Da reine Verbindungen des Einfachselenphosphor mit den Selenbasen der schweren Metalle auf nassem Wege, wie wir gesehen, nur schwer zu erhalten sind, so habe ich dieselben wie die Alkaliverbindungen auf trocknem Wege dargestellt. Es ist hierbei jedoch einige Vorsicht nothwendig, wie sich aus Nachfolgendem ergeben wird. Hat man z. B. Selenblei und Selenphosphor in äquivalenten Mengen abgewogen und mengt das trockne Pulver innig in einem Achatmörser, so tritt bald ein Punkt ein, wo die Masse anfängt, an dem Mörser fest zu haften, reibt man alsdann noch einen Augenblick weiter, oder versucht man die Substanz mit einem harten Gegenstand aus der Schale loszulösen, so entzündet sich das Gemenge mit der Heftigkeit von Schiesspulver, doch ohne Knall. Ein Theil der Substanz wird dabei fortgeschleudert. Der zurückbleibende Rest ist fast reines Einfachselenphosphor-Selenblei. Reibt man die Körper nicht so lange zusammen, dass Entzündung erfolgt, oder nimmt man nur immer ganz geringe Mengen derselben zusammen vor, bringt diese in eine weite Doppelkugelröhre, aus der die Luft durch ein sauerstoffreies Gas vertrieben ist und erwärmt gelinde, so erfolgt die Verbindung mit derselben Heftigkeit. Es ist deshalb rathsam, niemals mehr als ½ Grm. auf einmal anzuwenden, es wird sonst leicht der grösste Theil der Substanz aus der Röhre geschleudert, und ist ausserdem ein Zerspringen derselben zu befürchten. Bei den übrigen Metallen geht die Verbindung mit weniger Heftigkeit vor sich.

Dargestellt wurden von mir die Selenphosphorverbindungen des Silbers, Kupfers, Bleis, Eisens und Mangans.

Im Folgenden sind die Resultate je einer Analyse des Einfachselenphosphor-Selenbleis und des Einfachselenphosphor-Selenkupfers zusammengestellt.

Einfachselenphosphor-Selenblei.

	Gefunden.	Berechnet.
Pb	48,213	48,477
P	14,435	14,520
Se	35,828	37,003
	98,476	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Pb P Se Pb P Se

1 : 1 : 1,95 oder 1 : 1 : 2.

Formel: PbSePSe.

Einfachselenphosphor-Selenkupfer.

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	22,469	22,371
P	21,665	21,878
Se	53,602	55,751
	97,736	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Cu P Se Cu P Se

1 : 1,014 : 1,944 oder 1 : 1 : 2.

Formel: CuSePSe.

Ueber die Eigenschaften dieser Selenphosphormetallverbindungen ist sehr wenig zu sagen, da sie sich gegen Agentien ausserordentlich indifferent verhalten. Das Kupfer-, Silber- und Eisensalz sind von schwarzer Farbe, das Bleisalz ist dunkelgrau und endlich das Mangansalz hellgrün. Letzteres ist das unbeständigste und zerfällt schon nach einiger Zeit an der Luft. Die übrigen sind äusserst beständig und erhalten sich selbst im feuchten Zustand unverändert. In der Hitze geben das Kupfer-, Eisen- und Mangansalz ihren Einfachselenphosphor leicht ab, das Silber- und Bleisalz vollständig erst nach längerem Glühen und unter theilweiser Zersetzung des Einfachselenphosphors, indem etwas Phosphor desselben beim Metall zurückbleibt. Kalte Salzsäure löst nur das Mangansalz, Salpetersäure alle. Kalte

Alkalien sind ohne Einwirkung, kochende zersetzen sie langsam.

Dreifachselenphosphor, PSe_3.

Auch diese Verbindung kann wie die beiden vorigen direct aus ihren Elementen zusammengesezt werden. Man verfährt dabei ganz so wie bei der Darstellung des PSe, indem man äquivalente Mengen von P und Se in dem Verhältniss 1 : 3 zusammengiebt. Nach der Vereinigung, welche unter starker Wärmeentwickelung eintritt, besitzt das Product eine dunkelrubinrothe, in dünnen Tröpfchen hellrothe Farbe. Pulverisirt genau das Ansehen von amorphem Phosphor. Der Dreifachselenphosphor ist in einer sauerstofffreien Atmosphäre leicht zu destilliren, wobei gelbe Dämpfe auftreten. Diese geben durch ihre Condensation Veranlassung zu den verschiedenartigst gefärbten Anflügen, so dass von der hellgelben bis zur tiefdunkelrothen Farbe alle Nüancen vertreten sind. Letztere herrschen übrigens vor, und es können auch die anderen, wenn man sie durch Erwärmen an einer Stelle vereinigt, in die dunkelrothen übergeführt werden. Diese Verschiedenartigkeit der Anflüge scheint ihren Grund nicht in der chemischen Zusammensetzung, sondern in der Dünne der einzelnen derselben zu haben. An der Luft entzündet verbrennt der Dreifachselenphosphor mit schwacher Flamme und rothem Rauche. An trockner Luft hält er sich unverändert, während feuchte ihn langsam oxydirt. Kocht man ihn mit Wasser, so entwickelt er schwach Selenwasserstoff. Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen ihn nicht auf, Kalilauge leicht schon in der Kälte. Macht man diese Lösung sauer, wobei eine schwache Selenwasserstoffentwickelung stattfindet, so bleibt die Lösung klar, fügt man dann schweflige Säure hinzu, so scheidet sich ein orangerother Körper aus, der Phosphor und Selen enthält. Es wird dagegen nur Selen ausgeschieden durch schweflige Säure, wenn man die saure Lösung zuvor kochte. Kohlensaure Alkalien verhalten sich ähnlich wie Kalilauge, lösen aber den Dreifachselenphosphor schwieriger.

Ich habe den PSe_3 noch auf die Weise darzustellen versucht, dass ich das Kupfer-, Eisen- oder Mangansalz des PSe, welche ihren Einfachselenphosphor in der Hitze unzersetzt abgeben, mit der nöthigen Menge Selen mischte und der Destillation unterwarf. Hierbei verflüchtigte sich aber das nicht verbundene Selen viel früher als der PSe und es blieben diese Versuche daher ohne das gewünschte Resultat.

Der PSe_3 verbindet sich mit allen Selenmetallen, sowohl auf trocknem wie auf nassem Wege und zwar immer 1 Aeq. PSe_3 mit 2 Aeq. MSe. Die Richtigkeit dieser Ansicht werde ich bei Abhandlung der Selenphosphorverbindungen der schweren Metalle beweisen.

Erhitzt man 2 Aeq. Selenkalium mit 1 Aeq. Dreifachselenphosphor im Wasserstoffstrom, so wird im Augenblick der Vereinigung viel Wärme frei. Das entstandene Alkalisalz ist gelb, zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, was Selenwasserstoffentwickelung und Ausscheidung von Selen zur Folge hat. Es ist deshalb nur in gut verschliessbaren Gefässen aufzubewahren. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich unter heftiger Selenwasserstoffentwickelung. Alkohol, Aether, am besten aber ein Gemisch beider, löst das Kalisalz in geringer Menge aber fast unzersetzt, vorausgesetzt, die Auflösung wurde sorgfältig vor Luftzutritt bewahrt, da letzterer eine allmähliche Zersetzung herbeiführt. Hat man den Dreifachselenphosphor anstatt mit 2 nur mit 1 Aeq. Selenkalium erhitzt, so entzieht Aether-Alkohol doch das Salz mit 2 Aeq. Kali und es bleibt ein starker aus PSe_3 bestehender Rückstand.

Diese alkoholische Lösung verhält sich ähnlich so wie die oben beschriebene des Einfachselenphosphor-Selenkaliums, indem sie mit vielen neutralen Metallsalzlösungen charakteristische Niederschläge hervorbringt. In einer Lösung von essigsaurem Blei wird ein gelber Niederschlag erzeugt, so lange man die Auflösung des Kalisalzes bei niederer Temperatur und gegen Luftzutritt beschützt bewirkte. Derselbe wird um so dunkler, je weniger man diese Vorsicht gebrauchte. In einer schwefelsauren Kupfervitriol-

lösung entsteht ein braunrother, in einer ammoniakalischen Silberlösung ein brauner Niederschlag.

Die Zusammensetzung aller dieser Niederschläge erwiess sich auch hier niemals als constant, sondern als ein Gemenge von Dreifachselenphosphor-Selenmetall, gemengt mit Selenmetall. Ist die Lösung der Metallsalze dagegen alkalisch und wendet man das Kalisalz bei der Fällung in fester Form an, so erhält man fast reines $2(MSe)PSe_3$.

Das Natron- und Barytsalz zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Kaliverbindung. Ersteres ist gelb, letzteres hellroth.

Auch hier bleibt es das rathsamste Verfahren, die Verbindungen des PSe_3 mit den Selenverbindungen der schweren Metalle auf trocknem Wege herzustellen. Man bedient sich dazu einer ähnlichen Kugelröhre wie bei der Darstellung der Einfachselenphosphorverbindungen. Eine schwache Verpuffung nach kurzem Erwärmen bezeichnet den Augenblick der Entstehung der Verbindung.

Dreifachselenphosphor-Selenblei, $2(PbSe)PSe_3$,

ist stahlgrau mit auf den Bruchflächen besonders stark hervortretendem Metallglanze. Salzsäure und Salpetersäure lösen das Salz nicht, rothe rauchende Salpetersäure langsam, schnell beim Erwärmen. Schon beim Zusammenreiben des Selenbleis mit PSe_3 tritt zuweilen die Verbindung unter Verpuffung ein.

	Gefunden.	Berechnet.
Pb	47,650	47,531
Se	43,416	45,351
P	7,004	7,118
	98,070	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Pb	Se	P
2,04	4,88	1
2	5	1

Formel: $2(PbSe)PSe_3$.

Dreifachselenphosphor-Selensilber, $2(AgSe)PSe_3$,

ist ein aschgraues Pulver ohne Glanz, welches unter der Lupe kleine, geschmolzene, zusammenhängende Kügelchen erkennen lässt. Es verhält sich gegen Säuren wie das Bleisalz.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	48,333	48,593
Se	42,459	44,432
P	6,513	6,975
	97,305	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Ag	Se	P
0,447	1,074	0,210
2	5	1

Formel: $2(AgSe)PSe_3$.

Wie sich aus diesen Analysen ergiebt, weicht nur das gefundene Selen erheblich von dem berechneten ab. Es liegt dieser Fehler lediglich in der Art und Weise der Bestimmung des Selens, indem ich genöthigt war, dasselbe als solches auszuscheiden und zu wägen. Schon ein äusserst geringer Verlust oder ein kleiner Wägefehler wirkt hierbei bedeutend auf das Resultat der Analyse ein. Bei der Untersuchung der Fünffachselenphosphorverbindungen habe ich deshalb, um diese Ungenauigkeit zu vermeiden, einen anderen Gang eingeschlagen. Während ich bis jetzt die Substanz in rother rauchender Salpetersäure löste, mit Ammoniak, beziehungsweise Kali, übersättigte und mit Schwefelammonium (Schwefelkalium) das Metall ausfällte, die von demselben abfiltrirte Lösung mit Salzsäure ansäuerte, das ausgeschiedene Schwefelselen löste und weiter verarbeitete und in der zurückbleibenden Flüssigkeit die Phosphorsäure bestimmte, habe ich bei der Analyse der Fünffachselenphosphorverbindungen, dieselben mit Soda und Salpeter geschmolzen, und nachdem durch Wasser die Lösung bewirkt in der von den Metalloxyden befreiten angesäuerten Flüssigkeit, das Selen als selensauren Baryt und hierauf die Phosphorsäure bestimmt. Eine grössere Genauigkeit in der Selenbestimmung ist jedoch auch hierdurch nicht zu

erreichen, da, wie es scheint, beim Schmelzen etwas Selen durch Verflüchtigung verloren geht.

Dreifachselenphosphor-Selenkupfer, $2(CuSe)PSe_3$,

ist dunkelgrau und nur von rother rauchender Salpetersäure angreifbar. Es verwandelt sich an der Luft schwach geglüht theilweise in phosphorsaures Kupferoxyd, bei Luftabschluss entweicht kein unzersetzter PSe_3, sondern das Salz zersetzt sich in Phosphorkupfer und Selenkupfer, während wechselnde Mengen von Selen und Phosphor sublimiren. Es ist hierzu ein längeres und scharfes Glühen erforderlich.

Dreifachselenphosphor-Selenmangan, $2(MnSe)PSe_3$,

ist rothbraun. Kalte Salzsäure ist ohne Einwirkung, kochende zerstört es langsam unter Selenwasserstoffentwickelung. Alkalien sind ohne Einwirkung.

Ich hatte früher schon hervorgehoben, dass sich 1 Aeq. PSe_3 immer nur mit 2 Aeq. Basis vereinigt und es bleibt mir nun noch übrig, den Beweis hierfür zu führen. Das Resultat der angeführten Analysen kann hierbei weniger maassgebend sein, da man mir einwenden könnte, die Körper seien schon in dem Verhältniss zusammengebracht, wie es die Analysen wieder geben. Ein anderer Fall ist es aber, wenn man die Thatsache, die ich bei der Abhandlung des Dreifachselenphosphor-Selenkalium berührte, näher ins Auge fasst. Schmilzt man nämlich den PSe_3 mit 1 Aeq. KSe statt mit zweien zusammen, so resultirt nicht eine homogen hellgelbe, sondern eine rothgefärbte Masse. Versucht man dieselbe unter den oben angeführten Vorsichtsmaassregeln in Aether-Alkohol zu lösen, so bleibt ein bedeutender Rückstand, der aus PSe_3 besteht, und dessen Menge gleich der Hälfte des angewandten ist. Es ist somit nur 1 Aeq. PSe_3 mit 2 Aeq. KSe in chemische Verbindung getreten.

Wiederholt man dieses Zusammenschmelzen mit einem Selenmetall aus der Reihe der schweren Metalle, nimmt man z. B. 1 Aeq. PSe_3 und 1 Aeq. PbSe, so erhält man eine röthliche leicht zerreibliche Masse, ganz unähnlich der stahlgrauen beim Zusammenschmelzen von 2 Aeq. PbSe

mit 1 Aeq. PSe_3 entstehenden. Auch hier ist es leicht, unverbundenen Dreifachselenphosphor in der Masse nachzuweisen. Uebergiesst man sie nämlich mit kalter verdünnter Kalilauge, so löst diese den unverbundenen PSe_3 auf und die zurückbleibende Verbindung zeigt nach der Analyse die Zusammensetzung $2(PbSe)PSe_3$. Ich glaube, dass diese beiden Thatsachen im Verein mit den beiden angeführten Analysen genügend beweisen, dass 1 Atom PSe_3 immer nur im Stande ist, mit 2 Atomen SeM eine Verbindung einzugehen.

Fünffachselenphosphor, PSe_5.

Obgleich die Darstellung desselben ebenfalls direct aus seinen Elementen geschieht, so ist dieselbe doch mit einiger Schwierigkeit verbunden, die besonders darin liegt, eine innige Mischung von Phosphor und Selen, welches letztere in verhältnissmässig grosser Menge vorhanden ist, zu erzielen. Die Mischung bewerkstelligt man in einer weiten Kugelröhre, aus der selbstverständlich die Luft durch ein sauerstofffreies Gas verdrängt ist, und in der sich beide Körper in genau abgewogener Menge befinden, bei einer Temperatur, die den Phosphor im flüssigen Zustande erhält. Das Selen muss sich in der fein vertheilten Form befinden, in der man es durch Fällen mit schwefliger Säure und nachherigem Trocknen erhält. Stärkeres Erwärmen, nachdem vollständige Mischung erzielt ist, bringt unter schwacher Verpuffung die Verbindung zu Stande. Beobachtet man diese Vorschrift nicht genau und wendet man besonders bereits geschmolzen gewesenes Selen an, so verbindet sich dasselbe nur schwer und man erhält häufig ein unbrauchbares Product.

Der Fünffachselenphosphor ist eine dunkelrothe an trockner und feuchter Luft beständige Masse. Er verbrennt an der Luft entzündet mit dickem rothen Rauche unter Hinterlassung eines bedeutenden Rückstandes von Selen. Bei der Destillation zersetzt er sich, indem anfangs phosphorreichere Producte als später, und zuletzt nur reine Selendämpfe übergehen. Schwefelkohlenstoff löst ihn nicht, von Kalilauge wird er schon in der Kälte zerstört.

Fünffachselenphosphor-Selenkalium,

durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. KSe und 1 Aeq. PSe_5 erhalten, ist ein zerfliessliches und dabei äusserst leicht zersetzbares Salz, das stets widerlich nach Selenwasserstoff riecht und wegen seiner erstgenannten Eigenschaft nur in festverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden kann. Selbst die Lösungsmittel der Alkalisalze der anderen Selenphosphorverbindungen, Aether und Alkohol oder ein Gemisch beider wirken augenblicklich zersetzend auf dasselbe, weshalb es auch unmöglich ist, in Metalllösungen andere Niederschläge als Gemenge von Selen- und Phosphormetall zu erzeugen. Die Farbe des Kalisalzes ist dunkelroth.

Die Darstellungsweise und die Eigenschaften der Natronverbindung sind so übereinstimmend mit denselben des Kalisalzes, dass ein weiteres Eingehen hierauf nicht nöthig erscheint.

Das Barytsalz hat eine hellziegelrothe Farbe, ist etwas beständiger als die beiden Vorigen, in feuchter Luft und in Wasser zersetzt es sich aber augenblicklich.

Fünffachselenphosphor-Selenkupfer

ist schwarz, metallglänzend, an der Luft beständig und hinterlässt beim Glühen in einer Röhre Phosphormetall. Es löst sich nur in Salpetersäure.

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	16,867	17,094
Se	74,685	74,548
P	7,922	8,358
	99,474	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Cu	Se	P
0,53 :	1,88 :	0,25
2 :	7 :	1

Formel: $2(CuSe)PSe_5$.

Fünffachselenphosphor-Selensilber

ist schwarz und verhält sich in der Hitze wie das Kupfersalz. *Rothe, rauchende* Salpetersäure löst es leicht, die

übrigen Säuren sind ohne Einwirkung. Zur quantitativen Analyse wurde dieses Salz mit Soda und Salpeter aufgeschlossen.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	41,364	41,262
Se	50,725	52,817
P	5,818	5,921
	97,907	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Ag	Se	P
0,38 :	1,28 :	0,18
2 :	7 :	1

Formel: $2(AgSe)PSe_5$.

Ausser diesen beiden eben angeführten Metallsalzen, habe ich noch das Mangan- und Bleisalz dargestellt, deren Verhalten, das des ersteren gegen Säuren ausgenommen, von denen es leicht zerstört wird, mit dem der übrigen fast genau übereinstimmt. Das Bleisalz ist schwarz, das Mangansalz hellroth.

Bei den Fünffachselenphosphorverbindungen habe ich angenommen, dass sie zwei Aequivalente Basis enthalten, obgleich ich hierfür nicht im Stande bin, einen absoluten Beweis zu führen. Die Eigenschaften des Fünffachselenphosphors und seiner Verbindungen sind überhaupt so wenig charakteristisch, dass ich längere Zeit im Zweifel war, ob ich es mit Gemengen oder Verbindungen zu thun hätte. Allein das Verhalten der Alkalisalze und der Bleiverbindungen lassen keine andere Deutung zu, als dass man es mit bestimmten Verbindungen zu thun habe und zwar mit solchen, die zu ihrer Constituirung 2 Atome Basis gebrauchen. Diese Salze besitzen nämlich nur, wenn sie in dem Verhältniss 2 Basis 1 Säure zusammengemengt und verpufft werden, ein homogenes Ansehen und geben erst bei starkem Erhitzen Selen und Phosphor aus. Anders ist es dagegen, wenn man das Verhältniss 1 Basis 1 Säure angewendet hat. Es findet alsdann schon bei geringerer Temperaturerhöhung, bei welcher, wie gesagt, obiges Mischungverhältniss noch nicht afficirt wird, eine merkliche P- und Se-Sublimation statt, und es muss dieses Verhalten

insofern für meine Ansicht sprechen, als ich dadurch anzunehmen gezwungen bin, dass ein Theil Phosphor und Selen in der jetzigen Masse in nicht verbundenem Zustande existire, also der eigentlichen Verbindung nur beigemengt ist. Diese Thatsache im Verein mit den mancherlei analogen Eigenschaften, die zwischen dem Fünffachselenphosphor und dem Dreifachselenphosphor bestehen, so wie die angeführten Analysen, dürften gewiss zu Gunsten meiner obigen Annahme sprechen.

Da ich die Eigenschaften der Selenphosphorverbindungen in dieser Abhandlung bei weitem noch nicht erschöpfend behandelt habe, und durch bereits angestellte Versuche darauf hingewiesen wurde, dass sich dieselben auch noch auf anderem als synthetischem Wege darstellen lassen, so behalte ich mir weitere Arbeiten auf diesem Felde vor.

Rufen wir uns zum Schluss noch einmal die allgemeinen Eigenschaften der Selenphosphorverbindungen ins Gedächtniss zurück, so muss uns sofort auffallen, dass mit zunehmendem Selengehalt die sauren Eigenschaften derselben schwinden, und dass also, abgesehen von dem P_2Se, der mit Basen keine Verbindungen eingeht, der PSe sich als stärkste, der PSe_5 sich als schwächste dieser Säuren zeigt, gerade umgekehrt wie diess bei den Sauerstoffverbindungen des Phosphors der Fall ist, wo die stärkste Säure und der höchste Sauerstoffgehalt zusammenfallen.

Vorstehende Arbeit ist im Laboratorio des Herrn Prof. Rammelsberg ausgeführt.

LXXI.

Ueber die Salze des Taträthylammoniumoxyd mit oxydirenden Säuren und ihre Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation.

Von

Dr. Alex. Classen,
Chemiker in Aachen.

1) Wolframsaures Teträthylammoniumoxyd.

Bringt man zu einer Lösung von Teträthylammoniumoxyd frisch gefällte Wolframsäure*) in noch feuchtem Zustande, so zeigt sich eine Einwirkung, welche von Wärmeentwickelung und Aufbrausen der Flüssigkeit begleitet ist. Die Auflösung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und Wolframsäure im Ueberfluss zugesetzt. Die von der Wolframsäure abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure ein krystallinisches Salz von weisslicher Farbe, welches bei langem Stehen an der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht.

Es ist in Wasser leicht löslich, die Auflösung reagirt schwach sauer.

Das bei 100° C. getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

I. Zur Bestimmung der Wolframsäure wurden 0,0625 Grm. des Salzes im Platintiegel geglüht, der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure oxydirt und die zurückbleibende Wolframsäure gewogen. Das Gewicht betrug 0,0392 Grm. entsprechend 62,72 p.C. WoO_3.

I. 0,0462 Grm. desselben Salzes auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,0289 Grm. WoO_3 entsprechend 62,55 p.C.

I. Zur Bestimmung der Basis wurden 0,1435 Grm. in

*) Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mittelst Salpetersäure erhalten.

Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen und der Niederschlag abfiltrirt, welcher, nachdem er getrocknet, in einen Platintiegel vorsichtig geglüht wurde. Das zurückbleibende Platin betrug 0,0384 Grm. entsprechend 0,0535 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 37,28 p.C.

II. 0,2343 Grm. des Salzes auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0626 Grm. Platin entsprechend 0,873 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 37,22 p.C.

Demnach hätte das Salz folgende Zusammensetzung*):

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138,0	37,02	37,28	37,22
2 „	Wolframsäure	234,8	62,98	62,72	62,55
		372,7	100,00		

Das Salz ist demnach saures wolframsaures Teträthylammoniumoxyd, und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{16}H_{20}NO, 2WoO_3.$$

Beim Erhitzen dieses Salzes treten höchst widrig riechende Zersetzungsproducte auf. Es sind wahrscheinlich nur die Zersetzungsproducte des Teträthylammoniumoxyds, die Wolframsäure wird hierbei unmerklich reducirt und habe ich unter den Zersetzungsproducten kein Aldehyd resp. Essigsäure nachweisen können.

Molybdänsaures Teträthylammoniumoxyd.

Frisch gefällte Molybdänsäure wirkt schon in der Kälte auf Teträthylammoniumoxyd ein. Die Einwirkung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, schliesslich aber das Ganze langsam zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser ausgezogen und die überflüssig zugesetzte Molybdänsäure abfiltrirt. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit über Schwefelsäure scheidet sich ein weisses Salz von deutlich krystallinischer Beschaffenheit aus. Dasselbe ist jedoch sehr leicht zerfliesslich, in-

*) Das Aquivalent von Wolfram ist nach Bernoulli zu 93,4 angenommen (siehe s. Dissert. inaug. Chem. Berol. 1860).

dem es mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht. Bei längerem Stehen erhält das Salz gewöhnlich eine bläuliche Farbe, welche wohl von etwas reducirter Molybdänsäure herrühren wird.

Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Die Auflösung des Salzes in Wasser reagirt stark sauer.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurden 0,0873 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes sehr vorsichtig in einen bedeckten Platintiegel erhitzt und der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure oxydirt. Die zurückbleibende Molybdänsäure schmilzt schon beim schwachen Glühen und erstarrt beim Erkalten zu einer strohgelben krystallinischen Masse, welche sich beim stärkeren Erhitzen an den Wänden des Tiegels in schönen diamantglänzenden Krystallen absetzt.

I. 0,0873 Grm. gaben 0,0398 MoO_3 entsprechend 45,59 p.C.

II. 0,1045 Grm. wie vorhin behandelt gaben 0,0478 Grm. MoO_3 oder 45,74 p.C.

I. 0,1284 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und eingedampft. Das zurückbleibende Platinsalz wurde mit Aether haltendem Alkohol wie vorhin behandelt und vorsichtig geglüht. 0,1284 Grm. gaben 0,0415 Grm. Platin, entsprechend 0,0578 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 45,02 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes wäre demnach folgende*):

		Berechnet:		Gefunden:	
1 Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138	45,25	45,02	45,18
2 „	Molybdänsäure	140	45,90	45,74	45,59
3 „	Wasser	27	8,85	8,90	
		305	100,00		

und entspricht folgender Formel:

$$C_{16}H_{20}NO, 2MoO_3 + 3HO.$$

Beim Erhitzen dieses Salzes treten ebenfalls die vorhin erwähnten Zersetzungsproducte auf; die Molybdänsäure

*) Das Aequivalent von Molybdän ist nach Berlin's Bestimmung zu 46 angenommen.

wird hierbei wenig reducirt und habe ich keinen Aldehyd resp. Essigsäure nachweisen können.

Zinnsaures Teträthylammoniumoxyd.

Dieses Salz wurde durch Digestion frisch gefällter Zinnsäure mit Teträthylammoniumoxyd dargestellt. Zinnsäure löst sich sehr leicht in Teträthylammonium auf. Die Zersetzung wurde durch Anwendung von Wärme unterstützt und das Ganze langsam zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand mit warmem Wasser, so findet sich die Zinnsäure darin so fein zertheilt, dass die Flüssigkeit selbst nach mehrmaligem Filtriren trübe durch's Filtrum läuft, weshalb man die Flüssigkeit mehrere Wochen lang in der Wärme stehen lassen muss.

Das Salz krystallisirt in farblosen, das Licht stark brechenden Quadratoktädern. Es ist vollständig unlöslich in Wasser und Alkohol und wird von concentrirter Salz- oder Salpetersäure langsam zersetzt.

Es scheinen sich hierbei Salze von verschiedener Zusammensetzung bilden zu können, welche sich als saure Salze mit einem oder mehreren Atomen Wasser betrachten lassen. Ich gebe hier die Zusammensetzung zweier Salze, welche ich bei verschiedenen Operationen erhielt.

0,1017 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0765 Grm. SnO_2 oder 75,22 p.C.

Die Formel

$$C_{16}H_{20}NO + 6SnO_2 + aq.$$

erfordert*):

			Berechnet.		Gefunden.	
1	Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138	23,35	23,39	
6	„	Zinnsäure	444	75,13	75,22	75,19
1	„	Wasser	9	1,52	1,58	
			591	100,00		

Das Salz lässt sich betrachten als zusammengesetzt aus:

$$C_{16}H_{20}NO, 5SnO_2 + SnO_2, HO.$$

Desgleichen erhielt ich ein Salz, welches auf 1 Atom Teträthylammoniumoxyd 7 Atom Zinnsäure und 2 Atom Wasser enthält.

*) Das Aequivalent von Zinn ist nach Mulder's Bestimmung zu 58 angenommen.

Man könnte dieses Salz also betrachten als

$$C_{16}H_{20}NO, 5SnO_2 + 2SnO_2.HO.$$

Die vorstehende Formel erfordert:

					Gefunden.	
1	Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138	20,48	20,51	20,40
7	„	Zinnsäure	518	76,85	76,96	76,88
2	„	Wasser	18	2,67	2,69	
			674	100,00		

Die Complicirtheit vorstehender Formeln lässt sich aus Gründen der Anologie mit anderen zinnsauren Alkalien wohl rechtfertigen.

Beim Erhitzen dieser Salze tritt keine merkbare Reduction der Zinnsäure ein; es treten jene widrig riechende Zersetzungsproducte auf, welche ich auch bei den vorhin beschriebenen Salzen bemerkt habe.

Demnach befindet sich unter den Zersetzungsproducten der Salze mit Molybdänsäure, Wolframsäure und Zinnsäure kein Aldehyd resp. Essigsäure. Es scheinen diese Producte erst dann aufzutreten, wenn die betreffenden Säuren unter Hinterlassung einer niedrigeren Oxydationsstufe leicht Sauerstoff abgeben. So bei den Salzen mit Antimonsäure, Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w. Ich gehe zur Beschreibung dieser Salze über, indem ich gleichzeitig deren Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation anführe.

Neutrales chromsaures Teträthylammoniumoxyd.

Schon Breslauer*) stellte diess Salz auf die Weise dar, dass er frisch gefälltes chromsaures Silberoxyd mit Tetraäthylammoniumoxyd zersetzte. Ich habe die Darstellung dieses als auch die des folgenden Salzes wiederholt, da es mir von Wichtigkeit schien, deren Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation genauer kennen zu lernen.

Frisch gefälltes chromsaures Silberoxyd zersetzt sich mit Teträthylammoniumjodid in der Art, dass sich unlösliches Jodsilber abscheidet, während das chromsaure Salz in Lösung geht. Die von dem überschüssig zugesetzten chromsauren Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit hat im verdünnten Zustande die Farbe des neutralen chromsauren Kalis, un-

*) Siehe dessen Inaugural-Dissertation. (Ueber einige Salze des Teträthylammoniumoxyd. 1856).

terscheidet sich aber schon wesentlich dadurch, dass ersteres Salz sehr schwer krystallisirt und beim Verdunsten im Exsiccator eine dunkel gefärbte syrupartige Masse zurück lässt. Selbst nach nochmaligem Auflösen und Verdunsten gelang es mir nicht, die von Breslauer beschriebenen Krystalle zu erhalten. Die Chromsäure wurde als Chromoxyd bestimmt.

I. 1,8064 Grm. Salz gaben 0,3687 Grm. $Cr_2O_3 = 26{,}82$ p.C.

II. 1,0446 Grm. Salz gaben 0,2134 Grm. $Cr_2O_3 = 26{,}83$ p.C.

Das Salz hätte demnach folgende Zusammensetzung*):

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138,00	73,31	73,28	
1 „	Chromsäure	50,24	26,69	26,82	26,83
		188,24	100,00		

und entspricht folgender Formel

$$C_{16}H_{20}NOCr_2O_3.$$

Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Beim anfänglichen Erhitzen tritt deutlich der Geruch nach Aldehyd auf. Leitet man die gasförmigen Producte durch eine ammoniakalische Silberlösung, so wird letztere stark reducirt. Das Silber setzt sich wie bei ähnlichen Reductionen durch Aldehyd als ein glänzender Spiegel an den Wänden des Gefässes ab. Filtrirt man diese Flüssigkeit und dampft sie mit Kali im Ueberschuss ein, so kann man den Geruch nach Kakodyloxyd deutlich wahrnehmen, wenn man das rückständige Salz mit arseniger Säure mengt und in einem Glaskölbchen erhitzt.

Dasselbe zeigt sich auch, wenn man die Producte von Wasser absorbiren lässt, die wässrige Lösung mit Kali eindampft und den Rückstand auf ähnliche Weise mit arseniger Säure erhitzt.

Die Bildung von Aldehyd lässt sich in diesem Falle dadurch erklären, dass ein Atom Aethyl sich auf Kosten der Chromsäure in Aldehyd verwandelt, während die Chrom-

*) Das Aequivalent des Chroms wurde nach den Bestimmungen von *Berlin*, *Peligot* und Lefort zu 26,24 angenommen.

säure zu Chromoxyd reducirt wird. Die Zersetzungsweise liesse sich durch folgende Formel verdeutlichen.

$$C_4H_5 + 2CrO_3 =$$
$$C_4H_4O_2 + Cr_2O_3 + HO.$$

Vorstehende Formel ist natürlich nur in dem Falle richtig, wenn sich alles in Aldehyd verwandelt, was aber hier nicht der Fall ist, da auch gleichzeitig andere Producte auftreten, wovon ich die des Teträthylammoniums, Aethylen u. s. w. bemerkt habe. Ich lasse es hier dahingestellt, ob nur Aldehyd gebildet wird, oder ob nicht schon ein Theil in die höhere Oxydations-Stufe, in Essigsäure übergeführt ist.

Die vollständige Beantwortung dieser Frage wird durch den leichten Uebergang des Aldehyds in Essigsäure äusserst erschwert. Die Zersetzung geht hier sehr ruhig und ohne Begleitung auffallender Erscheinungen vor sich. War dieselbe vollständig, so befindet sich im Rückstand nur Chromoxyd.

Saures chromsaures Teträthylammoniumoxyd.

Breslauer erhielt dieses Salz auf die Weise, dass er eine Lösung des neutralen chromsauren Salzes mit Schwefelsäure zersetzte. Es entsteht aber auch, wenn man zu Teträthylammoniumoxydhydrat eine concentrirte Auflösung von Chromsäure zufügt. Die Zersetzung ist sehr lebhaft und von Wärmeentwickelung begleitet, und scheidet sich hierbei eine ölartige dunkle Flüssigkeit am Boden des Gefässes ab.

Giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und löst diesen ölartigen Körper in Wasser, so scheiden sich nach dem Verdunsten der Lösung dunkel gefärbte säulenförmige Krystalle ab.

I. 1,0343 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,337 Grm. Cr_2O_3 oder 42,80 p.C.

II, 1,1685 Grm. gaben 0,3782 Grm. Cr_2O_3 oder 42,50 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes berechnet sich demnach:

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	138,00	57,87	57,84	
2 „	Chromsäure	100,48	42,13	42,80	42,50
		238,48	100,00		

und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{16}H_{20}NO, 2CrO_3.$$

Beim längeren Stehen zersetzt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber wenn demselben noch überschüssige Chromsäure beigemengt ist. Es ist dann ganz deutlich der Geruch nach Essigsäure wahrzunehmen, während das Salz selbst eine grüne Farbe annimmt wegen Bildung des Chromoxyds. Zersetzt man die Auflösung des Salzes mit Kali und verdampft das Ganze zur Trockne, so kann man den Geruch nach Kakodyl sehr deutlich wahrnehmen, wenn man den Rückstand mit arseniger Säure mengt und erhitzt. Behufs Untersuchung der Zersetzungsproducte dieses Salzes bei höherer Temperatur wurde ein Theil desselben in einem Glaskolben mit langem Hals gebracht, welcher mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohr verbunden war, dessen Ende in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tauchte. Das Ganze wurde vorsichtig erwärmt, jedoch bei schwachem Erhitzen wurde in Folge einer plötzlich eintretenden Explosion der Apparat zertrümmert, und die einzelnen Theile desselben von fein zertheiltem Chromoxyd überzogen.

Da ich die Zertrümmerung des Kolbens einer etwaigen Verstopfung der Röhren zuschrieb, so wiederholte ich den Versuch unter Anwendung eines weiteren Apparates. Die Explosion war jedoch so heftig wie im ersten Falle. Erst nachdem ich das Salz mit Sand und Glaspulver vermengt hatte, ging die Zersetzung ruhig vor sich. Die Silberlösung wurde jedoch nicht reducirt; es wurde also speciell kein Aldehyd gebildet. Die Oxydation ist hierbei eine weiter greifende und es entstehen nur die höchsten Oxydationsproducte des Aethyls, namentlich Essigsäure.

Die Gase wurden in Wasser aufgefangen. Nach der Operation reagirte dasselbe stark sauer, roch nach Essigsäure und färbte Eisenoxydsalze roth. Beim Eindampfen mit kohlensaurem Kali wurde ein in Alkohol lösliches zerfliessliches Salz erhalten, welches beim Schmelzen mit arse-

niger Säure in einem Glaskölbchen deutlich den Geruch nach Kakodyloxyd entwickelte.

Hier ist also die Bildung der Essigsäure auf das Unzweifelhafteste dargethan.

Die Bildung der Essigsäure liesse sich durch folgende Formel verdeutlichen:

$$3(C_4H_5) + 10CrO_3 = 3(C_4H_4O_4) + 5Cr_2O_3 + 3HO.$$

Arsensaures Tetrathylammoniumoxyd.

Setzt man reines Arsensäurehydrat zu einer Lösung von Tetrathylammoniumoxyd, so findet eine lebhafte von Wärmeentwickelung begleitete Einwirkung statt. Die Flüssigkeit mit Arsensäure vollkommen neutralisirt, wurde zum langsamen Verdunsten unter den Exsiccator gestellt. Es scheidet sich hierbei eine weisse, undurchsichtige, wachsweiche Krystallmasse aus. Die Mutterlauge wurde abgegossen und das Salz zum nochmaligen Umkrystallisiren in Wasser gelöst. Das sich hierbei ausscheidende Salz ist schön weiss und hat eine krystallinische Structur. Es ist weich wie Wachs und lässt sich mit dem Messer zerschneiden. Unter dieser Krystalldecke fanden sich kleine säulenförmige Krystalle von denselben Eigenschaften vor.

Das Salz ist beständig und zieht aus der Luft keine Feuchtigkeit an, schmilzt schon bei ungefähr 45° C., lässt sich aber bei einer Temperatur von 95° C. noch unzersetzt erhalten. Bei 100° fängt es jedoch an sich langsam zu zersetzen, bläht sich auf und nimmt eine dunklere Farbe an. Wird es stärker erhitzt, so tritt deutlich der Geruch nach Aldehyd auf. Bei hinreichendem Luftzutritt verflüchtigt sich das Salz vollständig ohne Abscheidung von Kohle. Die Arsensäure wird hierbei nicht zu metallischem Arsen reducirt; es bildet sich daher wahrscheinlich zuerst arsenige Säure, welche beim fortgesetzten Erhitzen verflüchtigt wird.

Die Auflösung des Salzes in Wasser reagirt vollkommen neutral.

Zur Bestimmung der Arsensäure wurden 0,2060 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in Wasser ge-

löst und mit Salzsäure und Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Arsensäure mit Magnesialösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach achtzehnstündigem Stehen in der Kälte auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht und mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak ausgewaschen. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen bei derselben Temperatur bis zum Constantbleiben des Gewichts getrocknet und als arsensaure Ammoniak-Magnesia von der Formel:

$$2MgO, NH_4O,AsO_5 + aq.$$

gewogen.

I. 0,2060 Grm. gaben 0,1556 Grm. $2MgO, MH_4O,AsO_5 + aq.$ oder 45,71 p.C.

II. 0,2696 Grm. gaben 0,2025 Grm. $2MgO, NH_4O,AsO_5 + aq.$ oder 45,45 p.C.

III. 0,1541 Grm. gaben 0,1165 Grm, $2MgO, NH_4OAsO_5 + aq.$ oder 45,75 p.C.

Zur Bestimmung der Basis wurden 0,2332 Grm. des Salzes in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und so lange Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmen bei 70° C. durchgeleitet, bis alle Arsensäure in Schwefelarsen übergeführt war. Der abfiltrirte Niederschlag wurde ausgewaschen und das Filtrat zum vollständigen Verjagen des Schwefelwasserstoffs längere Zeit erwärmt, und schliesslich durch Eindampfen concentrirt. Zu dieser Flüssigkeit wurde Platinchlorid im Ueberschuss zugefügt und bis fast zur Trockne eingedampft. Der mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelte Platinniederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und nach dem Trocknen in einem Porcellantiegel sammt dem Filter vorsichtig erhitzt.

Das zurückbleibende Platin betrug 0,0913 Grm. entsprechend 0,1273 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 54,58 p.C.

II. 0,1836 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0718 Grm. Platin, entsprechend 0,1002 Grm. Teträthylammoniumoxyd oder 54,56 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach*):

				Gefunden.	
1 Aeq. Teträthylammoniumoxyd	138,00	54,54		54,56	54,58
1 „ Arsensäure	115,00	45,46	45,45	45,71	45,75
	253,00	100,00			

Das Salz ist demnach wasserfrei und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{16}H_{20}NOAsO_5.$$

Wird das Salz der trocknen Destillation unterworfen, so tritt sehr reichlich Aldehyd auf. Die Gase wurden, wie vorhin beschrieben, durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet. Die Silberlösung wird sehr stark reducirt, während sich das metallische Silber als ein prächtiger Spiegel an den Wänden des Gefässes ansetzt. Die Zersetzung ist also hier analog den vorigen; ein Theil Aethyl oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes der Arsensäure zu Aldehyd, während letztere Säure zu arseniger Säure reducirt wird.

Dieselbe lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$2(C_4H_5) + 3AsO_5 =$$
$$2(C_4H_4O_2) + 3AsO_3 + 2HO.$$

Antimonsaures Teträthylammoniumoxyd.

Frisch gefällte Antimonsäure lässt sich mit Leichtigkeit in Teträthylammoniumoxyd auflösen. Die Auflösung ist hierbei von einer merkbaren Wärmeentwickelung begleitet. Es wurde Antimonsäure im Ueberschuss hinzugefügt und die Auflösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, das Ganze aber schliesslich langsam unter fortwährendem Umrühren zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so wird auch hier, ähnlich wie bei der Zinnsäure, die Antimonsäure ungemein fein in der Flüssigkeit zertheilt, so dass es sehr schwer wird, dieselbe vollkommen klar abzufiltriren, was jedoch gelingt, wenn man die Flüssigkeit mehrere Wochen hindurch an einem mässig warmen Ort stehen lässt. Die Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure ein weiss-

*) Das Atomgewicht von Arsen nach den Bestimmungen von *Berzelius* und *Pelouze* zu 75,00 berechnet.

lich aussehendes Salz von deutlich krystallinischer Beschaffenheit. An die Luft gebracht zieht dasselbe jedoch ungemein rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst ähnlich wie Chlorcalcium.

Die Auflösung des Salzes in Wasser reagirt alkalisch.

Zur Analyse dieses Salzes wurden 0,4326 Grm. mit rauchender Salpetersäure eingedampft und das zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd, nachdem es mehrmals mit Salpetersäure befeuchtet, gewogen,

I. 0,4326 Grm. gaben 0,1526 Grm. SbO_4, entsprechend 0,1601 Grm. SbO_5 oder 37,01 p.C.

II. 0,5162 Grm. des Salzes auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,1825 Grm. SbO_4, entsprechend 0,1919 Grm. SbO_5 oder 37,17 p.C.

Zur Bestimmung der Basis wurden 0,2744 Grm. des Salzes in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und wie oben mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die von dem Antimonsulfid abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie concentrirt, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der Platinniederschlag auf dieselbe Weise wie oben behandelt, gab 0,1237 Grm Platin, entsprechend 0,1725 Grm Teträthylammoniumoxyd oder 62,87 p.C.

Das Salz hat demnach folgende Zusammensetzung*):

		Berechnet.		Gefunden.	
2 Aeq.	Teträthylammoniumoxyd	276,00	62,96	62,87	
1 „	Antimonsäure	162,34	37,04	37,17	37,01
		438,34	100,00		

Das Salz wäre demnach neutrales metantimonsaures Tetraäthylammoniumoxyd, entsprechend der Formel:

$$2(C_{16}H_{20}NO), SbO_5,$$

Es ist also das dem metantimonsauren Kali von der Formel: $2KO,SbO_5$ entsprechende Salz. Sehr beachtungswerth ist es,

*) Die genauen Resultate, welche die Bestimmung der Antimonsäure als SbO_4 liefern, sprechen wohl sehr für das Dexter'sche Atomgewicht. (Siehe Poggendorff's Annalen Bd. C.) Dasselbe wird auch jetzt von den grössten Autoritäten nach dessen Bestimmung zu 122,34 angenommen. Ich habe ihm hier, dem Schneider'schen *Atomgewicht* (120,30) gegenüber, den Vorzug gegeben.

dass sich dieses Salz ganz anders als die vorhin beschriebenen Salze verhält.

Antimonsaures Silberoxyd zersetzt sich nämlich mit Teträthylammoniumjodid nicht (wie es mit den übrigen Verbindungen der Fall ist) in der Art, dass sich unter Abscheidung von Jodsilber antimonsaures Teträthylammoniumoxyd bildet. Ich habe Teträthylammoniumjodid mehrmals mit antimonsaurem Silberoxyd im Ueberschuss eingedampft, ohne die oben beschriebene Umsetzung bewerkstelligen zu können. Die von dem überschüssig zugesetzten antimonsauren Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit hatte noch immer die Farbe des Teträthylammoniumjodids, selbst nachdem ich dieselbe viermal mit dem betreffenden Silbersalz im Ueberschuss versetzt, digerirt hatte. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle zeigten alle Eigenschaften des Teträthylammoniumjodids und wenn man dieselbe mit Salpetersäure eindampfte, wurde eine grosse Menge Jod frei, während ein kleiner Rückstand im Betrag von einigen Milligrammen, bestehend aus SbO_4 zurückblieb.

Wird antimonsaures Teträthylammoniumoxyd auf eine Temperatur von 200—250° C. erwärmt, so ist ganz deutlich der Geruch nach Alkohol wahrzunehmen. Beim stärkeren Erhitzen jedoch tritt der Geruch nach Aldehyd auf, und in der That bewiesen die oben weitläufig angeführten Reactionen die Anwesenheit des letzteren. Die Bildung von Alkohol in diesem Falle ist also zu erklären, dass ein Atom Aethyl zuerst Sauerssoff und Wasser aufnimmt und Alkohol bildet, und dass dieser gebildete Alkohol die verschiedenen Phasen der Oxydation, deren Endglied Essigsäure ist, durchläuft, entsprechend folgender Formel:

$$2(C_4H_5) + SbO_5 + 2HO = 2(C_4H_6O_2) + SbO_3.$$

Der Umstand, dass hier nicht blos Alkohol allein, sondern auch Aldehyd auftreteten, erschwerten die specielle Nachweisung des ersten Körpers. Die Kostbarkeit des Materials einestheils, so wie auch der Umstand, dass hier blos kleine Mengen von Alkohol gebildet werden, sind die Ursache, weshalb nicht so viel Alkohol auf diese Weise dargestellt werden konnte, als nöthig war, um die Existenz desselben

ganz ausser Zweifel zu setzen. Es konnte in diesem Falle auch nicht das Verfahren, den betreffenden Alkohol durch Hinüberleiten über Platinmohr in Essigsäure zu verwandeln, eingeschlagen werden, da ja Aldehyd sich mit eben so grosser Leichtigkeit in letztere Säure verwandelt. Die vorhin erwähnte Nachweisung von Alkohol ist übrigens sehr zu empfehlen, weil auch die kleinsten Mengen noch nachweisbar sind.

Das Auftreten von Aldehyd in diesem, wie auch das der Essigsäure in den oben erwähnten Fällen, lassen aber wohl keinen Zweifel entstehen, dass in den Fällen, wo Aldehyd resp. Essigsäure gebildet wird, Alkohol die erste Oxydationsstufe der Zersetzung sein muss, welcher, wie oben gezeigt, je nach der Natur der Säure, im Stande ist, sich zu Essigsäure höher zu oxydiren, wodurch sich auch erklären lässt, dass dasselbe blos in so kleiner Menge auftritt.

Uebermangansaures Teträthylammoniumoxyd.

Bringt man zu in Wasser suspendirtem übermangansauren Silberoxyd eine Lösung von Teträthylammoniumjodid, so tritt gleich eine gegenseitige Zersetzung ein, es bildet sich Jodsilber, während das übermangansaure Salz in Lösung geht. In demselben Augenblicke aber, wo sich das letztere Salz bildet, fängt es schon an sich zu zersetzen, die Masse entwickelt reichlich Gasarten, die deutlich nach Aldehyd riechen. Ich komme weiter unten nochmals hierauf zurück.

Die Versuche, das Salz durch directes Zusammenbringen von freier Uebermangansäure mit Teträthylammoniumoxyd darzustellen, gelang eben so wenig, mochte auch die Uebermangansäure im wasserfreien Zustande oder in wässeriger Lösung angewendet werden.

Wie oben schon bemerkt, tritt beim Zusammenbringen von überschüssigem übermangansauren Silberoxyd mit Tetraäthylammoniumjodid schon in der Kälte eine Zersetzung ein.

Zur Untersuchung der dabei auftretenden Producte wurde die Zersetzung selbst in einem geräumigen mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohr versehenen Kolben vorgenommen. Wird das Ganze allmählich erwärmt, so bläht

sich die Masse unter reichlicher Gasentwickelung bedeutend auf. Bei stärkerem Erhitzen, bei einer Temperatur von 80—90° C. tritt ein gelber krystallinischer Körper auf, welcher sich an den kälteren Wänden des Gefässes absetzt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen verflüchtigt sich dieser gelbe Körper wieder; setzt sich aber unzersetzt und zwar in schönen gelben Krystallen in dem Gasentwickelungsrohr ab. Beim Auftreten dieses Körpers vermuthete ich im ersten Augenblick, dass derselbe wohl mit übergerissenes Jodsilber sei, obwohl die äussern Eigenschaften des Körpers keineswegs dafür sprachen. Der Geruch aber, welcher sich verbreitete, sobald derselbe in die Vorlage sich abgesetzt hatte, stimmte mit dem des Jodoforms sehr überein.

Die qualitative Vorprüfung zeigte, dass diese Substanz aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod bestand. Dieselbe ist sowohl in Alkohol als auch in Aether löslich, lässt sich theilweise unzersetzt subliniren, während ein kleiner Theil unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Jod zersetzt wird.

Die quantitative Analyse bestätigte und setzte ganz ausser Zweifel, dass dieser Körper nur Jodoform sein kann. Zur Analyse wurde derselbe in kochendem Alkohol gelöst und umkrystallisirt.

I. 0,0988 Grm. der Substanz auf die bekannte Weise mit Kalk verbrannt, gaben 0,1766 Grm. Jodsilber, entsprechend 96,56 p.C. Jod*).

II. 0,8575 Grm. dsr Substanz mit Kupferoxyd u. s. w verbrannt, gaben 0,0973 Grm. CO_2 und 0,0164 Grm. HO.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung.

	Berechnet.		Gefunden.	
2C	12,00	3,05	3,09	
H	1,00	0,26	0,21	
3Jd	380,64	96,69	96,56	96,61
	393,64	100,00		

Die Bildung des Jodoforms auf die vorhin beschriebene

*) Das Aequivalent von Jod ist hier zu 126,88 und das des Silbers zu 107,97 berechnet (Marignac).

Weise war bis jetzt unbekannt und ich suchte die Bedingungen festzustellen, unter welchen dieselbe stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde nun

1) Jodteträthylammonium für sich erhitzt; es zeigte sich keine Bildung von Jodoform;

2) Jodteträthylammonium mit einem Ueberschuss an Jod erhitzt, gab ebenfalls kein Jodoform;

Bei der Zersetzung aber von Teträthylammoniumjodid mit überschüssigem (krystallisirten) übermangansauren Silberoxyd, ohne überschüssiges Jod und ohne beigemengte Krystalle von Trijodiden, trat schon gleich beim anfänglichen Erhitzen Jodoform auf.

Vorstehende Versuche beweisen demnach deutlich die Bildung von Jodoform bei Anwesenheit von übermangansaurem Silberoxyd, ohne dass etwa Jod im Ueberschuss Einfluss auf die Bildung desselben hätte. Die Bedingungen zur Jodoformbildung sind hier gegeben; es sind nämlich Alkoholradical, Alkali uud Jod.

Die Bildung von Jodoform aus Alkohol bei Gegenwart eines Alkali's und Jod geht bekanntlich nach folgender Gleichung vor sich.

$$C_4H_6O_2 + 6KO + 8Jd =$$
$$C_2HJd_3 + KO,\ C_2HO_3 + 5KJd + 4HO.$$

Schon dass im ersten Stadium der Zersetzung Jodoform auftritt, spricht sehr für die Bildung desselben aus vorgenannten Körpern, da ja, wie vorhin deutlich gezeigt, Alkohol das zuerst auftretende Oxydationsproduct derartiger Zersetzungen ist. Untersucht man nach beendigter Zersetzung den Rückstand im Kolben, so findet man, dass derselbe alkalisch reagirt, (von noch unzersetzter Jodverbindung herrührend), ausserdem aber ein essigsaures Salz enthält.

Demnach wäre die Bildung von Jodoform aus vorstehenden Versuchen dargethan. Ich muss hier noch bemerken, dass unter den Zersetzungsproducten unter den vorhin stattgehabten Umständen auch Jodäthyl auftritt, welches als ein Zersetzungsproduct des Teträthylammoniumjodids (was bekanntlich in Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt,) anzusehen ist.

Sowohl *chromsaures* als auch antimonsaures Silberoxyd

gaben mit Teträthylammoniumjodid erhitzt kein Jodoform. Wohl ist aber bei der Zersetzung beider Salze mit der vielbesprochenen Jodverbindung Jodäthyl nachgewiesen worden.

An dieser Stelle will ich noch Einiges über die Bestimmungsweise von Jod in organischen Verbindungen bemerken. Bekanntlich wird das Jod in diesen Fällen ähnlich wie in analogen Chlorverbindungen auf die Weise bestimmt, dass man die betreffende Verbindung mit chlorfreiem Kalk mengt und auf die gewöhnliche Weise in einem Verbrennungsapparat erhitzt. Verfährt man nun bei den Jodbestimmungen ähnlich wie bei der Analyse von Chlorverbindungen, indem man also die Masse nach der Verbrennung mit Salpetersäure in der Wärme behandelt u. s. w. so ist es meistens der Fall, dass man einen beträchtlichen Verlust an Jod hat, welcher letztere mehrere Procent betragen kann. Der Grund davon ist aber, dass bei Behandlung der rückständigen Masse mit Salpetersäure eine bedeutende Menge Jod frei werden kann, was noch durch Erwärmen der Flüssigkeit befördert wird. Aber noch einen Uebelstand hat diese Methode, der Ursache ist, dass Bestimmungen, selbst mit der grössten Sorgfalt ausgeführt, oft misslingen.

Bringt man nämlich den Inhalt des Verbrennungsrohrs in ein Becherglas und befeuchtet denselben vorsichtig mit Wasser, so tritt selbst nach vorhergehendem mehrstündigen Stehen eine derartige Erhitzung der Masse ein, dass ein Zerspringen des Gefässes oder ein Verspritzen der Substanz kaum zu vermeiden ist.

Ich habe die Methode etwas modificirt, so dass sie, ganz brauchbare Resultate giebt. Nach Beendigung des Glühens bringe ich den Inhalt des Rohres in ein Becherglas. Sind Kalk und Rohr vor der Operation gut ausgetrocknet worden, so geht nach derselben der Inhalt ohne alle Schwierigkeit heraus und man braucht das Rohr nur noch einigemal mit Wasser nachzuspülen. Das Verbrennungsrohr selbst bleibt dabei unverletzt und habe ich dasselbe zu mehreren Verbrennungen dieser Art benutzen können.

Ueber den im Becherglase befindlichen Kalk leite ich

nun mehrere Stunden hindurch Kohlensäure, worauf man ohne ein Zerspringen des Gefässes oder Versprützen der Substanz fürchten zu müssen, die Masse allmählich mit Wasser befeuchten kann. Man setzt zuletzt mehr Wasser zu und erwärmt das Ganze. Nach dem Absitzen des Kalkes filtrirt man die überstehende Flüssigkeit und wäscht den Rückstand noch mehrmals durch Decantation mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert und das Jod als Jodsilber auf die bekannte Weise bestimmt.

Die Bestimmung des Jods, auf diese Weise ausgeführt, giebt in allen Fällen befriedigende Resultate.

Chlorsaures Teträthylammoniumoxyd.

Dieses Salz zersetzt sich ähnlich, wie das vorhin beschriebene, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Chlorentwickelung, weshalb ich die atomistische Zusammensetzung nicht angeben kann. Wird dasselbe der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich unter heftiger Explosion, welche die nähere Untersuchung der Zersetzungsproducte ganz unmöglich machte. Jedoch ist anzunehmen, dass auch hier die höchsten Oxydationsproducte des Aethyls auftreten, da die Chlorsäure sehr leicht ihren Sauerstoff abgiebt.

Aachen, im December 1864.

LXXII.

Ueber die nächste Ursache der alkalischen Gährung des menschlichen Harns.

Von

C. F. Schönbein.

Meines Wissens wird angenommen, dass es der Blasenschleim sei, welcher den im Urin enthaltenen Harnstoff zur

Wasseraufnahme bestimme und dadurch die alkalische Gährung jener Flüssigkeit verursache. Da aber nach meinen eigenen — und den Erfahrungen anderer Chemiker der normale Harn bei gewöhnlicher Temperatur oft wochenlang stehen muss, bevor er seine Sauerheit verliert und alkalisch wird, so liess mich dieser Umstand vermuthen, dass der besagte Schleim als solcher die ihm zugeschriebene Wirkung entweder gar nicht oder doch nur in einem schwachen Grade hervorzubringen vermöge und es daher eine andere, in dem Harn allmählich sich bildende Materie sei, welche bei der alkalischen Gährung des Urins die Hauptrolle spiele.

In meiner letzten Mittheilung über den Harn ist gezeigt worden, dass derselbe unter Beibehaltung seiner Sauerheit nach längerem Stehen nitrithaltig werde und die Bildung des salpetrigsauren Salzes die Folge einer reducirenden Wirkung sei, welche die im Harn entstehenden Pilze auf das in ihm schon ursprünglich enthaltene Nitrat hervorbringen und da der Harn erst dann alkalisch wird, nachdem in ihm die besagten Organismen reichlich gebildet sind, so musste ich es für wahrscheinlich halten, dass die Letzteren es seien, welche die alkalische Gährung des Harns einleiten. Und die im Laufe dieses Jahres über diesen Gegenstand von mir angestellten Untersuchungen haben zu Ergebnissen geführt, welche an der Richtigkeit dieser Vermuthung kaum zweifeln lassen, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Der Bodensatz eines stark alkalisch gewordenen Harnes, dem grossen Theile nach aus Pilzmaterie bestehend, wurde so lange mit Wasser ausgewaschen und geschlemmt, bis er nicht nur von seinen löslichen Salzen, sondern auch den übrigen in ihm noch vorhandenen festen Materien (Harnsäure, deren Salzen u. s. w.) so gut als völlig befreit war und unter dem Mikroskop ein Haufwerk fadenförmiger Pilze, deren Namen ich nicht anzugeben weiss, darstellte. Selbstverständlich reagirte diese organisirte Materie weder sauer noch alkalisch, wie sie auch nicht den geringsten Geruch zeigte. Wurden die gereinigten Pilze mit verhältnissmässig kleinen Mengen frisch gelassenen und deutlichst sauer reagirenden Harns übergossen, so kam schon nach wenigen

Minuten der bekannte urinose Geruch des gefaulten Harns zum Vorschein und führte man von Minute zu Minute einen Streifen blauen Lakmuspapiers in den so beumständeten Urin ein, so sah man dessen Sauerheit rasch sich vermindern und nach kurzer Zeit nicht nur gänzlich verschwinden, sondern den Harn alkalisch reagiren, während der urinose Geruch immer stärker wurde. Versteht sich von selbst, dass die erwähnten Veränderungen um so früher bemerklich werden, je kleiner die Menge des Harns im Verhältniss zu derjenigen des bei dem Versuch angewendeten Pilzstoffes ist. Bedeckt man letztern in einem kleinen Fläschchen nur mit so viel frischem Harn als eben nöthig ist, um denselben stark anzunetzen, so wird ein in dem Gefäss aufgehangener Streifen schwach gerötheten Lakmus- oder gelben Curcumapapiers schon nach 20—25 Minuten: der erstere gebläut, der letztere gebräunt erscheinen. Rascher noch werden diese Reactionen erhalten, wenn man auf einem flachen Uhrschälchen die Pilzmaterie benetzt und darüber ein gleiches Schälchen legt, an dessen Innenseite ein feuchtes Stück schwach gerötheten Lakmus- oder gelben Curcumapapiers haftet, unter welchen Umständen ich diese Papiere schon nach 6—8 Minuten sich bläuen oder bräunen sah. Ein solches Verhalten zum frischen Harn liess vermuthen, dass die Pilzmaterie auch den reinen in Wasser gelösten Harnstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch in kohlensaures Ammoniak überführen werde, was in Wirklichkeit auch geschieht. Wird auf einem Uhrschälchen der Pilzstoff mit der besagten Harnstofflösung angenetzt und bedeckt man sofort dasselbe mit einem andern Schälchen, in welchem die vorhin genannten Reagenspapiere liegen, so wird schon nach wenigen Minuten das eine sich zu bläuen, das andere zu bräunen anfangen, und stellt man den gleichen Versuch in einem kleinen verschlossenen Fläschchen an, so ist dasselbe schon nach einer Viertelstunde mit einem deutlichen Ammoniakgeruch erfüllt, der aber durchaus nichts Urinoses an sich hat. Die allereinfachste Art von der Wirksamkeit der Harnpilze sich zu überzeugen, besteht darin, dass man hiervon eine kleine Menge auf ein *mit wässriger Harnstofflösung* getränktes Stück gelben

Curcuma- oder gerötheten Lakmuspapiers bringt, unter welchen Umständen schon nach Verlauf weniger Sekunden ersteres einen deutlich braunen, letzteres einen blauen Fleck da zeigt, wo die Pilzmaterie aufgelegen hatte, aus welchen Thatsachen erhellt, dass die Umsetzung des wässrigen Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak in dem Augenblicke beginnt, wo die Pilzmaterie mit dem Carbamid und Wasser in Berührung tritt. Selbstverständlich verhalten sich in gleicher Weise auch die mit frischem Harn getränkten Reagenspapiere, mit dem Unterschiede jedoch, dass in diesem Falle die alkalische Reaction nicht so rasch wie in dem Vorigen eintritt. Die Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen der frische normale Harn die ammoniakalische Reaction später zeigt, als diess eine reine Harnstofflösung thut, erklärt sich einfach aus der ursprünglichen Sauerheit des Urins. In beiden Fällen entsteht sicherlich beim Zusammentreffen des Harnstoffs und Wassers mit der Pilzmaterie auch sofort kohlensaures Ammoniak, welches Salz aber erst dann im Harn auftreten kann, wenn die Säure dieser Flüssigkeit durch das entstandene Ammoniak vollständig gesättigt ist.

Aus obigen Angaben ergiebt sich nun, dass die Materie der Harnpilze in einem hohen Grade das Vermögen besitzt schon bei gewöhnlicher Temperatur den Harnstoff zu bestimmen, mit Wasser in kohlensaures Ammoniak sich umzusetzen, weshalb wir auch die besagte Materie, dem Harnstoffe gegenüber, als eins der wirksamsten Fermente betrachten und annehmen dürfen, dass eben sie es sei, welche die alkalische Gährung des Harnes einleite. Wohl bekannt ist, dass gefaulter Harn zu frischem gefügt die alkalische Gährung des letztern beschleunigt, und die unrein gehaltenen Nachttöpfe eine gleiche Wirkung hervorbringen, welche Thatsache ihre genügende Erklärung in der Annahme findet, dass auch in diesen Fällen die Pilzmaterie die erwähnte Veränderung des Harnes verursache.

In welcher Weise die Harnpilze den Harnstoff und das Wasser zur chemischen Thätigkeit anregen, weiss ich eben so wenig anzugeben, als ich zu sagen vermag, weshalb überhaupt die Fermente Gährungen verursachen, oder wie

z. B. durch die blosse Gegenwart des Aldehyds das Cyan bestimmt wird, sofort mit Wasser zu Oxamid zusammen zu treten.

Schon vor einiger Zeit habe ich auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass allen bis jetzt bekannt gewordenen Fermenten das Vermögen zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zu zerlegen, und ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass auch die Materie der Harnpilze keine Ausnahme von dieser Regel macht, indem durch sie HO_2 ziemlich lebhaft katalysirt wird. Ebenso ist früher von mir die allgemeine Thatsache hervorgehoben worden, dass Jedes der bekannten Fermente durch irgend ein Mittel einmal seines gährungserregenden Vermögens beraubt, auch nicht mehr die Fähigkeit besitzt, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen. So verhält es sich auch mit der besagten Pilzmaterie, welche mit siedendem Wasser nur wenige Augenblicke in Berührung gelassen, hierdurch wie ihre Fähigkeit, den Harnstoff und Wasser in kohlensaures Ammoniak umzusetzen, so auch das Vermögen verliert, HO_2 zu katalysiren, welche Thatsachen es in einem hohen Grade wahrscheinlich machen, dass den beiden erwähnten Wirkungsweisen der Fermente die gleiche Ursache unterliege, eine Ansicht, welche ich schon früher ausgesprochen habe und von der ich glaube, dass sie der Beachtung des wissenschaftlichen Chemikers gerade deshalb werth sei, weil uns dermalen der causale Zusammenhang zwischen diesen eigenthümlichen Wirksamkeiten noch gänzlich unbekannt ist.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über den urinosen Geruch, welcher bei der alkalischen Gährung des Harnes zum Vorschein kommt und dessen Ursache, wie ich glaube, noch nicht völlig erkannt ist. Dass derselbe nicht blos von kohlensaurem Ammoniak herrühre, geht schon daraus hervor, dass der gefaulte Harn anders riecht als das reine Salz, und dieselbe Folgerung ist aus dem Umstande zu ziehen, dass ammoniakalisch gewordener Harn, auch nachdem er mit Schwefelsäure u. s. w. gesättigt worden, immer noch einen eigenthümlich widrigen Geruch zeigt, verschieden von demjenigen des gleichen aber nicht neutralisirten Urins.

Es kann deshalb kein Zweifel darüber walten, dass der urinose Geruch des gefaulten Harnes ein gemischter sei, theils von Ammoniak, theils von einer andern (vielleicht mehreren) flüchtigen Materie herrührend, die wie das kohlensaure Ammoniak selbst, das Zersetzungserzeugniss irgend einer schon im frischen Harn enthaltenen Substanz ist, und gleichzeitig mit dem Harnstoff zerlegt wird.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass die fragliche Materie eine schwefelhaltige Verbindung sei und zwar deshalb, weil Papierstreifen, mit einer Blei- oder Silbersalzlösung getränkt und in einer Flasche aufgehangen, in der gefaulter, d. h. stark alkalisch gewordener Harn durch Schwefelsäure u. s. w. neutralisirt worden, sich noch deutlich bräunen. Vergleicht man nun mit Bezug auf Geruch und chemisches Verhalten die in Rede stehende riechende Materie mit derjenigen, welche beim Schütteln frischen Harnes mit amalgamirten Zinkspähnen zum Vorschein kommt (man sehe meine Abhandlung: „Ein Beitrag zur nähern Kenntniss des menschlichen Harns") so kann man kaum umhin, beide für identisch zu halten, und deshalb zu vermuthen, dass die besagte Materie aus der Zersetzung eines schwefelhaltigen organischen Harnbestandtheils hervorgehe, auf dessen Vorhandensein schon früher Städeler u. a. m., in neuerer Zeit auch Pettenkofer und Voit aufmerksam gemacht haben, ohne dass es aber bis jetzt gelungen zu sein scheint, die chemische Zusammensetzung der fraglichen Substanz genau zu bestimmen.

Ob nun dieser schwefelhaltige Harnbestandtheil ebenfalls durch eine fermentartige Einwirkung der Harnpilze zerlegt werde, d. h. ähnlich dem Harnstoff eine Art von Gährung erleide, oder ob das in Folge der Zersetzung des letztgenannten Körpers auftretende kohlensaure Ammoniak im Entstehungsmomente auf den besagten Harnbestandtheil umändernd einwirke, oder auf welche andere Weise die übelriechende Materie in dem Augenblicke entsteht, wo der wässrig gelöste Harnstoff des Urins in kohlensaures Ammoniak umgesetzt wird, darüber lässt sich dermalen noch

Nichts sagen und kann diese Dunkelheit des Gegenstandes nur durch weitergehende Untersuchungen aufgehellt werden.

LXXIII.

Notizen.

1) Ueber die photographische Darstellung von Injections-, Imbibitions- und Blutkörperchen-Präparaten in ihren natürlichen Farben.

Hr. du Bois-Reymond legte der Berliner Academie folgende Mittheilungen von Hrn. Prof. Gerlach vor. (Monatsber. d. Berl. Acad. Septbr.—Octbr. 1864.)

Schon lange beschäftigt man sich in der Photographie mit Versuchen, welche bezwecken, statt der bisher allgemein gebräuchlichen Copirmethode mittelst Chlorsilbers, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches eine absolute Garantie für die Dauerhaftigkeit der Bilder giebt, was bekanntlich bei der Copirmethode mit Chlorsilber nicht der Fall ist. Aber erst in der jüngsten Zeit führten diese Versuche zu Resultaten, nach denen man die Aufgabe, absolut dauerhafte Abzüge, welche an Feinheit der Zeichnung den Chlorsilberbildern in Nichts nachstehen, darzustellen, als gelöst betrachten muss. Der Engländer J. W. Swan verbesserte nämlich das schon früher vielfach versuchte Copirverfahren mit Chromsalzen, Leim und Kohle dadurch, dass er als unmittelbare Unterlage für die genannten Stoffe statt des Papiers eine Collodiumschichte anwandte und damit es möglich machte, dass die tiefsten Stellen der Kohle führenden Leim-Chromschicht zuerst von dem Lichte getroffen wurden, in der Art, dass es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass der Copirmethode, deren Grundlage die Wirkung des Lichtes auf Chromsalze bildet, die Zukunft in der Photographie gehört. Der einzige Grund nämlich, weshalb sich *früher die Chromotypien* nie Geltung verschaffen konnten,

der Mangel der Mitteltöne, ist durch das Verfahren von J. W. Swan vollkommen beseitigt.

Mir wurde das Verfahren von Swan zuerst durch dessen Mittheilung in dem diesjährigen Maihefte des photographischen Archivs*) bekannt. Swan benutzte als Färbemittel die Kohle unter der Form fein geriebener chinesischer Tusche, bemerkt jedoch, dass zur Aenderung des Tones der Abdrücke auch andere Farbstoffe, wie Indigo oder Carmin, der chinesischen Tusche zugesetzt werden könnten. Diese letztere Andeutung brachte mich auf den Gedanken, Versuche mit jenen Farbstoffen anzustellen, welche bei mikroskopischen Untersuchungen zur Darstellung von Injections- oder Imbibitionspräparaten angewandt werden. Zuerst hielt ich mich an das von mir in die mikroskopische Technik eingeführte carminsaure Ammoniak, als an denjenigen Farbstoff, durch welchen sowohl die schönsten Injections- wie Imbibitionspräparate wenigstens bisher dargestellt wurden. Schon bei den ersten Versuchen hatte ich die Freude zu sehen, dass das neue Verfahren nicht nur die Anwendung körniger Farbstoffe, wie die der Tusche, sondern auch vollkommen diffuser, zu welchen das carminsaure Ammoniak gehört, zulässt. Es gelang mir alsbald mit diesem Farbstoff Abbildungen von Injections- und Imbibitions-Präparaten in einer Vollendung darzustellen, dass der Beobachter kaum einen Unterschied zwischen dem in dem Sehfeld des Mikroskops vorliegenden Präparate und dessen photographischer Abbildung wahrnehmen dürfte. Die Photographie verbürgte dabei die absolute Naturtreue der Zeichnung, und die Farbe der Abbildung war ja durch denselben Farbstoff erzielt, welcher zur Darstellung des Präparats gedient hatte. Auf diesem Wege liegt jedenfalls die Möglichkeit, die vollendetste bildliche Darstellung von Naturobjecten zu erreichen, d. i. absolute Congruenz in Zeichnung und Farbe zwischen Object und Abbildung.

Durch den Erfolg mit dem carminsauren Ammoniak ermuthigt, wandte ich mich sogleich zu Versuchen mit den

*) Ein neues Kohleverfahren von J. W. Swan. Photographisches Archiv. Bd. V, p. 255.

in der mikroskopischen Technik gebräuchlichen blauen Farbstoffen, dem Berlinerblau und dem Indigocarmin oder dem indigoschwefelsauren Kali. Das Berlinerblau gebraucht man bekanntlich zur Darstellung der Injectionen von Lymphgefässen und Drüsenausführungsgängen, wozu sich das carminsaure Ammoniak weniger eignet, den Indigocarmin dagegen zur Darstellung blauer Imbibitionspräparate. Beide Farbstoffe sind jedoch durchaus ungeeignet zur Anfertigung farbiger Chromotypien. Mit Berlinerblau erhält man Abdrücke von dunkler schmutzig blauer Farbe und die Lösung von Indigocarmin verliert durch Zusatz einer Lösung von doppelt chromsaurem Ammoniak ganz und gar die blaue Farbe, indem der Indigo durch den hohen Sauerstoffgehalt des Chromdoppelsalzes entfärbt wird. Ich nahm nun meine Zuflucht zu den Anilinfarben und erhielt in der That mit Anilinblau vortreffliche Resultate. Die im Handel vorkommende weingeistige Lösung dieses Farbstoffs wurde mit der zehnfachen Wassermenge verdünnt und der das doppelt chromsaure Ammoniak enthaltenden Leimlösung zugesetzt. Die mit dieser Mischung dargestellten Copieen zeigten in der Farbe die grösste Uebereinstimmung mit den Injections- und Imbibitionspräparaten, zu deren Anfertigung Berlinerblau und Indigocarmin verwandt worden war.

Hierauf versuchte ich thierische Farbstoffe und zwar zunächst den Farbstoff des Blutes zur Darstellung farbiger Blutkörperchen. Einfach geschlagenes Blut konnte aus dem Grunde nicht angewandt werden, da bekanntlich die Eiweisskörper durch Chromsäure gefällt werden. Ich setzte daher geschlagenes Blut der Siedhitze aus, entfernte durch Pressen mittelst dichter Leinwand soviel wie möglich das Wasser des Coagulums und zerrieb dasselbe unter Zusatz von wenigem Wasser in der Reibschale. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wurde durch einen dünnen Leinwandlappen filtrirt und das Filtrat zur Darstellung der farbigen Blutkörperchen benützt. Eine Lösung des Blutfarbstoffs konnte natürlich nicht erhalten werden und es war daher in den von mir angefertigten Abbildungen der Blutkörperchen des Frosches und des Menschen, welche mit dem Blute des Schweines dargestellt worden waren, ein körniges Ver-

halten nicht zu verkennen; allein ich bezweifle kaum, dass durch möglichst sorgfältiges Abreiben des Blutcoagulums in der Reibschale und durch Anwendung feinerer Filter vollkommen befriedigende Resultate erhalten werden dürften.

Mit anderen thierischen Farbstoffen, z. B. jenem der Galle zur Darstellung der in den Fäcalmaterien vorkommenden, unverdauten und mit Galle gefärbten Muskelfäden habe ich bis jetzt noch keine Versuche angestellt.

(Der Mittheilung lagen zwölf Photographien von injicirten Blut- und Lymphgefässen, Drüsenausführungsgängen, Imbibitions- und Blutkörperchenpräparaten in den natürlichen Farben bei)*).

---

2) Verhalten der Verbindungen des Kupfers mit Chlor, Jod, Brom und Fluor im Lichte.

Kupferchlorür. Das Kupfer bedeckt sich nach B. Renault (Compt. rend. t. LIX, p. 329 u. 558) in allen Flüssigkeiten, die mehr oder weniger leicht Chlor entwickeln (z. B. Kupferchlorid, Eisenchlorid, verdünntes Königswasser, eine Mischung von Kalibichromat mit Salzsäure oder von chlorsaurem Kali mit verdünnter Salzsäure) mit einer graulichweissen Schicht von Kupferchlorür, das in Berührung mit Ferrocyankalium weiss, dann rothbraun wird. Luft und Wasser färben die Schicht gelb, die entstehende Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, auch die Lösung von Aetzkali oder den alkalischen Carbonaten färbt die Schicht gelb. Kohlensaures Ammoniak oder Ammoniak lösen dieselbe mit blauer Farbe. Sie ist ferner löslich in unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium, Jodlösung, Jodkalium, mehr oder weniger verdünnter Salzsäure, schwefelsaurem Ammoniak etc. Schwefelsäure und Salpetersäure verändern sie nicht merklich, besonders wenn sie nicht lange einwirken.

Die auffallendste Eigenschaft aber dieses auf solche

---

*) Ich habe Gelegenheit gehabt, mehrere nach diesem Verfahren von Herrn Prof. Gerlach dargestellte Photographien zu sehen, die von unvergleichlicher Schönheit und Schärfe waren. E.

Weise erhaltenen Kupferchlorürs ist die Leichtigkeit, mit der es sich im Sonnenlicht verändert; seine graulichweisse Farbe wird mehr und mehr dunkel, geht endlich in Schwarz über und dabei nimmt es metallischen Kupferglanz an, ähnlich wie Berlinerblau oder Indigo. Diese Eigenschaft benutzte der Verf. zu photographischen Zwecken. Er brachte ein negatives Bild auf eine durch Eintauchen in Kupferchlorid empfindlich gemachte Kupferplatte und erhielt ein positives Bild von der grössten Schärfe, ohne alle Spiegelung. Wenn die Chlorürschicht hinreichend dünn genug ist, so ertheilt das durchschimmernde rosenrothe Kupfer den hellen Theilen des Bildes einen angenehmeren Farbenton, als diess bei den älteren Daguerreotypplatten der Fall ist.

Das durch das Licht veränderte Chlorür löst sich in denselben Mitteln wie die sind, welche für das reine Chlorür oben angegeben wurden.

Rasch bei Abschluss des Lichtes und der Luft getrocknet behält das Chlorür seine ursprüngliche weisse Farbe; im feuchten Zustande aber dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird es schwach gelblich. Das hierbei angewendete Chlorür war aus seiner salzsauren Lösung durch Fällung dargestellt worden.

Wenn man krystallinisches trocknes und weisses Chlorür auf Papier ausbreitet und dem Sonnenlicht aussetzt und ebenso in einer Platinschale geschmolzenes und nachher pulverisirtes Chlorür behandelt, so bleibt es, so lange es trocken erhalten wird, unverändert; wenn man es aber mit ein Paar Tropfen Wasser befeuchtet, so geht die Farbe jedes befeuchteten Theils von Weiss in Gelb, Grau und Schwarz mit dem erwähnten violetten Glanz über. Und wenn man es endlich im feuchten Zustande erhält, so wird es blau in Folge der Bildung von Chlorid.

Eine empfindlich gemachte Kupferplatte giebt dem Lichte ausgesetzt und schnell gewaschen mit Kaliumeisencyanür keine Spur einer Färbung.

Kupferbromür. Aehnlich dem Chlor verhält sich auch das Brom gegen metallisches Kupfer. Taucht man eine Kupferplatte in eine Lösung von Brom in Bromkalium oder

in eine Lösung von Kupferbromid, Eisenbromid etc., so bedeckt sie sich mit einer weissen krystallinischen Schicht. Dieselbe ist löslich in Chlornatrium, Chlorammonium, Ammoniak, schwefelsaurem Ammoniak, unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium, in einer Lösung von Brom in Bromkalium und in verdünnter Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure (die entsprechende Chlorverbindung des Kupfers ist weniger leicht löslich in den beiden letzten Säuren); dagegen ist die Schicht unlöslich in Chlorkalium, Chlorbaryum, schwefligsaurem Natron, schwefelsaurem Natron und Bromkalium.

Die Kupferbromürschicht verändert sich im Sonnenlicht sehr rasch (auch zerstreutes Licht wirkt darauf, nur langsamer) und nimmt die beim Chlorür erwähnten Farbentöne an, nur beobachtet man jedes Mal eine deutlichere blaue Farbe. Auch diese Schicht liefert vollkommene Lichtbilder. Das Bromür scheint empfindlicher zu sein als das Chlorür, auch ist die Verschiedenheit der Löslichkeit des durch das Licht veränderten Bromürs und des unveränderten in gewissen Lösungmitteln grösser als bei dem Chlorür. So lösen das unterschwefligsaure Natron und das Chlornatrium das nicht veränderte Bromür, während dieselben Salze in verdünnter Lösung das unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen geschwärzte Bromür nicht viel verändern. (Man kann daher die Bilder auf Kupferbromür auf ähnliche Weise fixiren, wie diess bei den photographischen Bildern geschieht.) Dabei ist zu bemerken, dass das Lösungsmittel das nicht veränderte Bromür häufig in einem pulvrigen Zustand wegnimmt, ohne es eigentlich zu lösen.

Eine bestrahlte, mit Wasser gewaschene Platte giebt mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag, aber ebenso wie die chlorirte Platte eine schwache Trübung mit salpetersaurem Silber.

Kupferjodür. Auch bei Einwirkung von Jod*) auf eine Kupferplatte bedeckt sich diese mit einer gleichmässigen

*) Man kann die Platte Joddämpfen aussetzen oder einer geeigneten Flüssigkeit, welche Jod liefert; wenn sie feucht ist, erfolgt die Veränderung sehr rasch.

krystallinischen weissen Schicht, die aber viel weniger veränderlich im Licht ist als die Chlor- oder Bromschicht. Nach ein- oder zweistündiger Bestrahlung kann man, wenn die Platte trocken ist, kaum die Zeichnung des Negativs unterscheiden, unter denselben Umständen verändert sich die chlorirte oder bromirte Platte gründlich.

Eine auffallende Erscheinung ist folgende. Wenn die jodirte Platte nach einer genügend langen Zeit der Bestrahlung in eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd getaucht wird, so färben sich die nicht bestrahlten Theile der Platte ziegelroth, die bestrahlten aber erhalten die Farbe des Quecksilberjodürs. Diese Reaction in Verbindung mit einigen Betrachtungen über die Elektricitätsmenge, welche sich bei der Verbindung des Kupfers mit Chlor, Brom, Jod und Fluor entwickelt, um diese für das Licht empfindliche Verbindungen zu bilden, werden, wie der Verf. hofft, gestatten, ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Das salpetersaure Quecksilberoxyd löst sich ohne Zersetzung in Wasser, welches schwefelsaures Ammoniak enthält.

Das Kupferjodür, vom Lichte verändert oder nicht, ist unlöslich in Chlornatrium, salpetersaurem Kali, schwefligsaurem Natron, Bromkalium, Chlorammonium; löslich in Ammoniak, unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium und schwefelsaurem Ammoniak. Das vom Licht veränderte Jodür ist etwas weniger löslich in letzterem.

Kupferfluorür. Die geeignetste Lösung zur Hervorbringung desselben ist das Kupferfluorid. Wird die Platte sodann dem Lichte ausgesetzt, so schwärzt sie sich und wird violetblau, wie die mit Chlorür überzogene, aber langsamer. Die Platte ist vor der Insolation graulichweiss, was beweist, dass die gebildete Verbindung kein Kupferfluorür ist. Das veränderte Fluorür ist wenig löslich in unterschwefligsaurem Natron, Chlornatrium, schwefelsaurem Ammoniak, verdünnter Schwefel- und Salpetersäure; löslich in verdünnter Salzsäure und Ammoniak. Das nicht veränderte Fluorür löst sich in unterschwefligsaurem Natron, Chlornatrium, Ammoniak und verdünnter Schwefel-, Salpeter- und

Salzsäure, aber es ist wenig löslich in schwefelsaurem Ammoniak.

3) Basisch arsenigsaures Bleioxyd.

Aehnlich wie Chromoxyd, Zinnoxydul und Antimonoxyd, in Kali gelöst, mit anderen in Kali gelösten Metalloxyden Niederschläge geben (Chancel), so geschieht es auch nach A. Streng (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 238) von der in Kali gelösten arsenigen Säure, wenn sie mit in Kali gelöstem Bleioxyd vermischt wird. Der hierbei fallende farblose Niederschlag, $\dot{Pb}_3\ddot{As}+\dot{H}$, ist anfangs körnig, dann flockig, ist in Wasser unlöslich, in Essigsäure und Salpetersäure leicht löslich und wird von kochendem Wasser theilweise zersetzt, indem arsenige Säure ausgezogen wird.

Vom Licht wird das Salz langsam geschwärzt, in schwacher Rothgluth schmilzt es unter Schwärzung, giebt dabei arsenige Säure ab und hinterlässt ein Gemenge eines grauen und weissen Körpers (Bleisuboxyd? mit dem Salz). Bei 130—140° verliert es seinen Wassergehalt wie es scheint nicht vollständig; es wurden beobachtet 1,15 p.C. Verlust, die Rechnung verlangt 2,03 p.C.

Eine Titrirmethode des Bleis durch arsenigsaures Kali lässt sich auf das oben beschriebene Verhalten nicht gründen, denn es zeigte sich bei Versuchen in dieser Richtung, dass das arsenigsaure Bleisalz nicht unlöslich genug in Kalilauge ist, um hinreichend genaue Resultate zu erhalten.

4) Ueber die fractionirten Destillationen.

Bei der Destillation von Gemischen ist bekanntlich noch Vieles dunkel und darum misslingt so häufig die Trennung verschiedener Körper von differenten Siedepunkten durch die fractionirte Destillation. Die Tension der Dämpfe bei dem Siedepunkte des Gemisches und die Proportionen, in denen die Bestandtheile der Mischung vor-

handen sind, dürften nicht als die einzigen Factoren betrachtet werden, nach denen man die relativen Mengen der Bestandtheile im Destillat zu erwarten hat. Dafür giebt Wanklyn (Philos. Magaz. [4.] XXVII, 382) ein Beispiel in der Destillation des Gemisches von Methylalkohol und Jodäthyl. Er destillirte das Gemenge von 18 Grm. Methylalkohol und 17 Grm. Jodäthyl bis auf $\frac{2}{3}$ ab und fand im Destillat 6 Grm. Methylkohol und 8,7 Grm. Jodäthyl, obwohl der Siedepunkt des ersteren 66° und des letzteren 72° C. ist.

Hier ist von dem schwerer flüchtigen Körper in derselben Zeit bei Anwendung nahezu gleicher Mengen beider mehr übergegangen als von dem leichter flüchtigen. Der Verf. meint daher, dass, von den mancherlei noch unbekannten Einflüssen bei der Destillation abgesehen, zunächst die Tension und die Dampfdichten der Stoffe Berücksichtigung verdienen. Unter der Voraussetzung, dass gleiche Mengen zweier Körper vorhanden seien, müsste man die Quantität des im ersten Zeitpunkt überdestillirenden Antheils eines jeden berechnen können durch Multiplication der Zahl seiner Dampfdichte mit der Zahl, welche die Tension desselben beim Siedepunkt der Mischung angiebt. Daraus würde folgen, dass die Flüssigkeit von stärkster Tension nicht nothwendig am frühesten übergehen muss, wenn sie nicht zugleich die grössere Dampfdichte besitzt. Dafür spricht das obige Beispiel, in welchem die Dampfdichte auf Seiten des schwerer flüchtigen Antheils (Jodäthyl) weit grösser (= 5,397) als die des leichter flüchtigen Antheils (Methylalkohol = 1,107) ist. Es folgt auch daraus, dass wenn die Tensionen und Dampfdichten zweier Körper umgekehrt proportional sind, das Gemisch derselben unverändert destilliren muss. Daher sind die homologen Verbindungen so schwierig durch fractionirte Destillation zu trennen; denn je complexer die Formel, um so höher der Siedepunkt und um so höher die Dampfdichte. Deshalb destilliren auch die in der Regel dampfschweren Oele so leicht im Wasserdampf.

5) Ueber Narceïn.

Da die Analysen Anderson's, mit dem von ihm selbst dargestellten und dem von Robiquet u. Comp. bezogenen Narceïn angestellt, wesentliche Differenzen darboten, so hat O. Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 250) das Alkaloid nochmals analysirt und einige Salze desselben untersucht. Er fand übereinstimmend mit Anderson 59,29 p.C. Kohlenstoff und 6,49 p.C. Wasserstoff, bestätigt also die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$.

Das aus Wasser in langen Prismen krystallisirende Alkaloid hält bis 110—115° noch etwas Wasser zurück. Es schmilzt bei 145,2° C. zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit und entwickelt stark erhitzt ammoniakalische nach Häringslake riechende Dämpfe.

1 Th. Narceïn löst sich bei +13° in

1285 Th. Wasser,
945 „ Alkohol von 80 p.C.
800 „ verdünnter Essigsäure.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich erwärmt mit Narceïn schwarz (nicht grün), in dünnen Schichten violet.

Schwefelsaures Narceïn krystallisirt in kleinen Prismen, die sich mit Wasser theilweis zerlegen.

Pikrinsaures Narceïn bildet eine ölige Masse, die in kochendem Wasser sich leicht löst.

Gerbsaures Narceïn fällt in grauweissen Flocken und ist in kochendem Wasser etwas löslich.

Quecksilberchlarid-Narceïn fällt in nicht zu verdünnter Lösung ölartig und wird allmählich krystallinisch. Die kleinen concentrisch gruppirten Prismen lösen sich ein wenig in Salzsäure und kochendem Wasser, nicht aber in concentrirter kalter Schwefelsäure.

Platinchlorid-Narceïnchlorid scheidet sich aus verdünnter siedender salzsaurer Lösung des Narceïns bei Zusatz von Platinchlorid in Prismen aus $C_{46}H_{29}NO_{18}HCl + PtCl_2 + 2\dot{H}$. Bei 110° verliert es sein Wasser.

Goldchloriddoppelsalz ist ein in kochendem Wasser ziemlich leicht löslicher gelber Niederschlag, der bei längerem Kochen Gold ausscheiden lässt.

6) Ueber Naphthylaminfarbstoffe.

Das von Piria Naphthameïn genannte Veränderungsproduct des Naphthylamins hatte schon früher (s. d. Journ. LXXI, 109) H. Schiff als ein Oxydationsproduct der Amidbase erkannt. Nun hat der Verf. Gelegenheit gehabt, das Originalpräparat Piria's einzusehen und hat seine frühere Ansicht über die Identität beider bestätigt gefunden (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX, 255). Dieser violette Farbstoff löst sich reichlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigäther.

Ob die damals vom Verf. aufgestellte Formel zu vermehrfachen sei, ist vorläufig unentschieden.

Die Bildungsweise der Naphthylaminfarbstoffe ist von der der Anilinfarbstoffe ganz verschieden, denn die ersteren entstehen schon in verdünnten Lösungen der Naphthylaminsalze bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ammoniakentwickelung und ohne Eintritt der Säure in die neue Verbindung, und sie entstehen sogar bei Aufbewahrung des Naphthylamins am Licht. Daher werden sie auch eine von der der Anilinfarbstoffe verschiedene Constitution haben.

Die Naphthylaminsalze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blaugrüner Farbe, löst man so z. B. das chlorwasserstoffsaure Salz und fügt ein wenig starke Salpetersäure hinzu, so bekommt nachher beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser die Lösung eine scharlachrothe Farbe.

---

7) Vorkommen des Inosits.

Dieser bisher nur im Blut, Herzmuskel und der Bohne (*Phaseol. vulg.*) gefundene Stoff ist von Dr. W. Marmé auch in anderen Pflanzen beobachtet (Ann. der Chem. und Pharm. CXXIX, 222). Er wurde im Allgemeinen in folgender Weise dargestellt.

Die zuvor mit Bleizucker gefällten und wo es nöthig war vorher erst durch Gerbsäure oder Kalkmilch gereinigten *Pflanzenauszüge* wurden mit Bleiessig niedergeschlagen.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlag wurde mit Ammoniak gefällt und jeder der Niederschläge für sich mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat vom Schwefelblei concentrirt, bis es sich mit Alkohol trübte, dann mit dem doppelten Volum Alkohol klar gelöst und hingestellt. Nach einigen Tagen pflegt der Inosit zu krystallisiren, namentlich wenn der weingeistigen Lösung etwas Aether zugesetzt wird.

Durch Dialyse liess sich zwar der Inosit auch abscheiden, aber nicht rein genug.

Krystallisirt gewann der Verf. den Inosit aus grünen Schoten und reifen Samen von *Pisum sativ.*, aus unreifen Früchten der Linsen (*Lathyrus lens*) und der Akazie (*Robin. pseudac.*), aus den Köpfen von *Brassica oleracea capitat.* (daher mag auch ein Theil der Milchsäure im Sauerkraut aus Inosit stammen); aus Kraut und Extracten von *Digitalis*, aus Blättern und Stengeln von *Taraxac. officin.* und aus Sprossen von Kartoffeln. Gekeimte Gerste gab ein negatives Resultat, dagegen enthielt der Auszug vom grünen Kraut und der unreifen Beere des Spargels, so wie von *Clavaria crocea* und *Lactarius piperatus* so viel Inosit, dass wenigstens die Scherer'sche Reaction dessen Anwesenheit verrieth.

Druckfehler.

Bd. **91**, p. 318 Z. 6 v. u. statt salpetersaurem ist zu lesen: **phosphorsaurem.**

Bd. **92**, p. 352 Z. 2 v. u. statt: Das unterschwefligsaure Thalliumoxydul $\dot{T}l\ddot{S}$ ist zu lesen: **Das unterschwefelsaure Thalliumoxydul** $\dot{T}l\ddot{\ddot{S}}$.

Bd. **93**, p. 136 sind nach Zeile 7 v. o. die Worte einzuschalten: **Zusammensetzung überein oder entsprechen Mischlingsgesteinen aus der normaltrachytischen**

„ p. 139 Z. 5 statt dolomitartig ist zu lesen: **domitartig.**

REGISTER

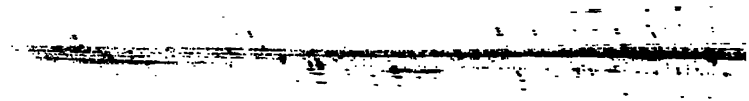
ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1864.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XCI—XCIII.

91, 92, 93



HB
1864
Index for Vol 91, 92,

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

A.

Abel, F. A., Analysen verschied. Sorten gediegenen Kupfers, **91**, 47.
Abies Reginae Amaliae, über das ätherische Oel aus den Früchten ders. (Buchner) **92**, 109.
Abietinsäure, Beiträge zur Kenntniss ders. (Maly) **92**, 1.
Absorption der Gase durch Kohle (Smith) **91**, 188.
Aceconitsäure, über die Synthese ders. aus der Essigsäure (Baeyer) **93**, 223.
Acetanilid, über das (Williams) **93**, 80.
Aceton, Umsetzung dess. in Oxalsäure (Mulder) **91**, 479; über einige Verbindungen und Substitutionsproducte dess. (Mulder) **91**, 472.
Acetonbaryt, phosphorigsaurer (Mulder) **91**, 472.
Acetonroth (Mulder) **91**, 480.
Acetylen, Wirkung von Jod und Jodwasserstoffsäure auf dass. (Berthelot) **92**, 419.
Acroleïnammoniak, eine neue Base aus dems. (Claus) **93**, 83.
Aedelforsit, über dens. (v. Kobell) **91**, 344.
Aepfelsäure, Glykol-, Milch- und Weinsäure, Verhalten ders. gegen Bromwasserstoff (Kekulé) **93**, 19; über dies. (Gentele) **93**, 378.
Aequivalent des Siliciums (Friedel u. Crafts) **91**, 371; des Wolframs (Persoz) **91**, 507; des Kupfers (Millon u. Commaille) **92**, 60.
Aether, über die Bildung dess. (Berthelot) **91**, 93; über den Amyläther (Würtz) **92**, 17; von Chlor- und Bromthallium (Nicklès) **92**, 301; Wirkung der Alkohole auf die zusammengesetzten — (Friedel u. Crafts) **92**, 321; über den Aethylamyläther und über Aetherification (Friedel u. Crafts) **92**, 324; über die Menge ders., welche im Branntwein und Weinessig enthalten sind (Berthelot) **93**, 175; Substitution des Wasserstoffs in dems. durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl (Lieben) **93**, 188; über einige der zweiatomigen Alkohole (Mayer) **93**, 315.
Aetherarten, über die, welche in den Weinen enthalten sind und einige Veränderungen ders. (Berthelot) **92**, 243.

Aetherification, über dies. (Berthelot) **91**, 93; (Friedel u. Crafts) **92**, 324.
Aethylalkohol, Elektrolyse dess. (Jaillard) **92**, 447.
Aethylamyläther, über dens. und über Aetherification (Friedel und Crafts) **92**, 324.
Aethylen-Bisalicylat (Mayer) **93**, 315.
Agriculturchemisches. Analyse der Aschen von dem Rhizom der *Nymphaea alba* und der *Elodea canadensis* (Zschiesche) **91**, 331; über das Athmen der Früchte (Cahours) **93**, 5; über die Intercellularsubstanz und die Milchsaftgefässe der Löwenzahnwurzel (Vogl) **91**, 46; Beiträge zur Erkenntniss der Zusammensetzung und Bildung des Torfes (Websky) **92**, 65; Vegetationsversuche unter Abschluss des Lichtes (Boussingault) **93**, 1; über einen neuen Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte (Stein) **91**, 100; über die zur Fruchtbildung des Weizens specifisch nothwendigen Stoffe (Fürst zu Salm-Horstmar) **91**, 75; über die Bestandtheile des Weizenklebers (Ritthausen) **91**, 296; Untersuchungen über die Zuckerrübenpflanze (Hoffmann) **91**, 462.
Alaun-Hexaëder, prachtvolle (Stolba) **93**, 117.
Albumin und Caseïn coagulirtes, Umwandlung ders. in lösliches, durch Wärme coagulirbares Albumin (Schützenberger) **92**, 444.
Aldehyd, Einwirkung von Cyan auf dass. (Berthelot) **92**, 255.
Aldehyde und Acetone, über dies. (Gentele) **81**, 280.
Alexeyeff, P., über ein Reductionsprod. der Nitranisylsäure **93**, 114; über einen dem Benzil isomeren Körper **92**, 116; s. a. Beilstein.
Alizarin, gelbes, Ausziehung dess. aus dem käufl. grünen (Kopp) **93**, 382; s. a. Krapppigmente.
Alkohol der Runkelrüben, Reagens zur Entdeckung dess. (Cabasse) **92**, 320.
Alkohole, über Isomerie ders. und die Oxydationsproducte des Amylenhydrats (Würtz) **92**, 421.
Alkoholradicale, über eine neue Methode der Darstellung der Quecksilber- und Zinkverbindungen ders. (Frankland u. Duppa) **92**, 199; über die chemische Constitution der sog. — (Schorlemmer) **92**, 193.
Alloxan, Wirkung der Hitze auf dass. (Hardy) **92**, 253.
Allylen, neues Verfahren zur Darstellung dess. (Friedel) **93**, 186.
Aluminium, Fabrikation dess. (Basset) **93**, 61.
Aluminium und Aluminiumbronze, Analysen ders. (Sauerwein) **91**, 502.
Alunit vom Mont-Dore (Gautier-Lacroze) **91**, 501.
Ameisensäure, über das Aldehyd ders. (Gentele) **93**, 301.
Amidiak, ein Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Stärke (Blondeau) **93**, 384.
Amidodracylsäure (Beilstein u. Wilbrand) **92**, 343.
Aminbasen des Cinchonins, über blaue Farbstoffe aus dens. (Hofmann) **91**, 161.
Ammoniak, zweifach kohlensaures von den Chinchainseln (Phipson)

91, 190; :: Kupfer und Einwirkung von Cyan auf Aldehyd (St. Gilles) **92**, 255.

Ammoniumverbindungen der Harnsäure (Maly) **92**, 10.

Amphibol, über die Zusammensetzung dess. (Michaelson) **91**, 221.

Amylalkohol, über die Reinheit dess. und die Destillation gemischter Flüssigkeiten (Berthelot) **92**, 294; über die Einwirkung von Chlorzink auf dens. (Würtz) **92**, 280.

Amylen, essigsaures und Chlorwasserstoff-Amylen (Würtz) **92**, 18.

Amylenäther, über dens. (Würtz) **92**, 17.

Amylenbibenzoat (Mayer) **93**, 315.

Amylenhydrat, über die Oxydationsproducte dess. und über Isomerie der Alkohole (Würtz) **92**, 421; über einige Derivate desselben (v. Dems.) **92**, 17.

Amyljodid, Wirkung von Natriumamalgam auf dass. bei Gegenwart von essigsaurem Aether (Frankland u. Duppa) **92**, 202.

Analyse. Nachweis des Arsens in Kupfer (Odling) **91**, 48; Empfindliche Reaction auf Eisen (Natanson) **92**, 384; Quantitative Bestimmung des Fluors in Eisen-Manganphosphaten (v. Kobell) **92**, 385; über die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk (Fritzsche) **93**, 335; Trennung der Kieselsäure von der Titansäure (Werther) **91**, 327; Quantitative Bestimmung des Kobalts (Salvétat) **93**, 64; — neben Nickel (Winkler) **92**, 439; — — nach Thompson (v. Dems.) **91**, 109; gasometrische Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern (Meyer) **91**, 496; Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen (Ullgren) **91**, 186; Quantitative Bestimmung d. Kupfers (Millon u. Commaille) **92**, 60; Trennung des Kupfers vom Nickel (Wilde) **92**, 238; Quantitative Bestimmung des Schwefels (Price) **92**, 499; Schwefel u. Phosphor, Bestimmung ders. in Eisen und Stahl (Nicklès) **91**, 250; über Silicatanalysen (Werther) **91**, 321; Quant. Bestimmung des Thalliums (Werther) **91**, 393; Trennung der Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe (Hermann) **93**, 106; Quantitative Bestimmung von Zinn und Antimon (Clasen) **92**, 477; s. a. Agriculturchemisches, Mineralanalyse, Mineralwässer, Maassanalytische Bestimmungen.

Anilin, arsensaures, :: Wärme und Bildung des Arsensäureanilids (Béchamp) **92**, 406.

Anilinfarbstoffe, zur Kenntniss ders., (Hofmann) **93**, 208.

Anilingrün, Bereitung dess. (Usèbe) **92**, 337.

Antimon und Zinn, quantitat. Bestimmung ders. (Clasen) XCII, 477.

Arfvedsonit, über dens. (v. Kobell) **91**, 449.

Arsenik, Nachweis dess. in Kupfer (Odling) **91**, 48.

Arsensäureanilid, Bildung dess. (Béchamp) **92**, 406.

Asche des Rhizom v. Nymphaea alba und von Elodea canadensis (Zschiesche) **91**, 332; — Bestimmung ders. in organischen Substanzen (Millon) **93**, 383.

Athmen der Früchte (Cahours) **93**, 5.

Atomgewicht s. Aequivalent.
Atomigkeit, über die des Eisens (Scheurer-Kestner) **91**, 474.
Atropasäure (Kraut) **92**, 340.
Atropin, über dass. (Pfeiffer) **92**, 339.
Auvray, G. d' über die *generatio spontanea*, **93**, 256.
Azelsäure, über dies. (Grote) **93**, 76.
Azoamidodracylsäure (Beilstein u. Wilbrand) **92**, 344.
Azobenzoëäther (Strecker) **91**, 137.
Azobenzoësäure, über dies. (Strecker) **91**, 132.
Azoconydrin (Wertheim) **91**, 264.
Azodinaphtyldiamin (Perkin u. Church) **92**, 334.
Azulen, über dass. (Piesse) **92**, 320.

B.

Baeyer, A., Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure. **93**, 223.
Bahr, J. F., über Wasiumoxyd, **91**, 179.
Barfoed, C., über Schwefelquecksilber und einige schwefelbasische Quecksilbersalze **93**, 230; über eine Vorrichtung für das destillirte Wasser in chem. Laboratorien, **93**, 312.
Barth, L., über das Pikrotoxin, **91**, 155.
Barth, L. u. Hlasiwetz, über Resorcin, **91**, 253.
Basalt, quantitative Bestimmung der Alkalien im festen und in verschiedenen Stadien der Verwitterung begriffenen — (Bischof) **93**, 267.
Bathvillit, ein neues brennbares Mineral (Williams) **92**, 318.
Baudrimont, E., Phosphorchlorid :: verschiedenen Substanzen **91**, 104; Schwefelgehalt des Bernsteins **92**, 448.
Bauer, über einige Reactionen des Monochloräthers **93**, 380.
Béchamp, A., Essigsäure und fette Säuren bei der weinigen Gährung **91**, 91; Wirkung der Wärme auf das arsensaure Anilin und Bildung des Arsensäureanilids **92**, 406; Caproylchlorür **92**, 502; Existenz mehrerer riechender und homologer Fettsäuren in den Früchten von Gingko biloba **92**, 502;
Béchamp u. Maumené, über die Weingährung **93**, 168.
Becquerel, E., über das Messen von hohen Temperaturen **91**, 72.
Beilstein, F., Reduction der Nitroverbindungen **92**, 441;
Beilstein u. Alexeyeff, leichte Methode Zinkäthyl darzustellen und Synthese des Propylens **93**, 85;
Beilstein u. Kellner, über Trinitrokressolsäure und Chrysanissäure **92**, 345;
Beilstein u. Wilbrand, neue Isomeren der Benzoëgruppe, Nitrodracylsäure, Amidodracyl- und Azoamidodracylsäure. **92**, 342.
Beilstein s. a. Reinecke.
Beleuchtungsnaphta, über eine sog. (Tuttschew) **93**, 394.
Beneke, über das Cholesterin **91**, 192.

Benzil, über einen dems. isomeren Körper (Alexeyeff) **93**, 116.
Benzoëgruppe, neue Isomeren ders. (Beilstein u. Wilbrand) **92**, 342.
Benzoësäure und *Phenylsäure* aus Benzol (Church) **91**, 165.
Benzoylazodinaphtyldiamin, über dass. (Perkin u. Church) **92**, 336.
Benzoylchlorür :: Indigblau u. Isatin (Schwartz) **91**, 382.
Berberin, Beiträge zur Geschichte dess. (Buchner) **92**, 104.
Berend, M., über das Formamid, **92**, 383.
Bernstein, über den Schwefelgehalt dess. (Baudrimont) **92**, 448.
Berthelot, über die Bildung der Aether **91**, 93; über die in den Weinen enthaltenen Aetherarten und einige Veränderungen ders. **92**, 243; zur Geschichte der polymeren Körper **92**, 290; über die Destillation gemischter Flüssigkeiten und die Reinheit des Amylalkohols **92**, 294; Wirkung von Jod und Jodwasserstoffsäure auf Acetylen **92**, 419; über den Einfluss des Sauerstoffs auf den Wein **93**, 160; über die Menge der in dem Branntwein und Weinessig enthaltenen Aether **93**, 175
Berthelot u. Fleurieu, über die Bestimmung des Weinsteins, der Weinsäure u. des Kali in den Weinen **92**, 433; die Gase des Weins **92**, 498; über den Gehalt an Weinsäure im Weine und der Traube **93**, 15.
Berthelot s. a. P. de St. Gilles.
Beryllerde, über dies. (Joy) **92**, 229.
Bibra, Freih. v., Schwefelquelle zu Rothenburg a. d. Tauber, **92**, 214.
Bibrommaleinsäure, Metabrommaleinsäure und Parabrommaleinsäure (Kekulé) **93**, 16.
Bischof, C., Feuerbeständigkeit der Thone, **91**, 19; quantitative Bestimmung der absoluten und relativen Menge der Alkalien im festen und in verschiedenen Stadien der Verwitterung begriffenen Basalte, **93**, 267.
Blausäure, Umwandlung ders. in Methylamin (Debus) **92**, 306.
Bleioxyd und Vanadinsäure, über die natürlichen Verbindungen ders. (Rammelsberg) **91**, 405; basisch arsenigsaur. (Streng) **93**, 476.
Blondeau, Ch., über Essiggährung und alkoholische Verbrennung, **93**, 14; Ammoniak und Schwefelwasserstoff :: Schiessbaumwolle, **93**, 318; Ammoniak :: Stärke **93**, 384.
Blutkörperchen-Präparate, über die photographische Darst. ders. in ihren natürl. Farben (Gerlach) **93**, 469.
Böttger, über die Verarbeitung des Nauheimer Mutterlaugensalzes auf Cäsium, **91**, 126; über das Verhalten einiger rothen Pflanzenpigmente zur Schwammsubstanz; echten Rothwein von künstlich gefärbten zu unterscheiden, **91**, 246; über die Reduction der Platindoppelverbindungen des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums, **91**, 251; Bothe's Versilberung des Glases, **92**, 494; über ein neues Verfahren, Glasscheiben zu verzieren, **92**, 496.
Bolley, über die Zusammensetzung der beiden rothen Krapppigmente, ihre Stellung zur Naphtylreihe etc., **91**, 229; über den gelben

Farbstoff des Fisetholzes, **91**, 238; über die vermuthete Identität des Safflorgelb und des sogen. Melins (Rutinsäure) **91**, 241; ist die Rufimorinsäure identisch mit Carminsäure? **91**, 242; zur Genesis der Seide, **93**, 347; über den rothen Farbstoff des Sapanholzes, **93**, 351; über die gelben Farbstoffe aus *Parmelia parietina*, *Cetraria vulpina*, und *Evernia vulpina*, **93**, 354; der Farbstoff des Orlean, **93**, 359; Soga-, Zoga- oder Coua, Rinde als Färbematerial, **93**, 361.

Borodin, A., über die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd, **93**, 413.

Bothe, Ferd., Versilberung des Glases auf kaltem Wege, **92**, 191.

Boussingault, über die Bildung von Kohlenoxydgas während der Absorption des Sauerstoffs durch vegetabilische Substanzen, **92**, 490. Vegetationsversuche unter Abschluss des Lichts, **93**, 1.

Brasilin aus Sapanholzextract (Bolley) **93**, 351.

Braun, C. D., über das gelbe und weisse Hydrat der Wolframsäure, **91**, 39; Mittheilungen über eine neue Kobaltverbindung, **91**, 107.

Brenzweinsäure, Verwandlung ders. in Milchsäure (Debus) **92**, 308.

Brod u. *Getreide*, welche in Pompeji gefunden wurden (de Luca) **92**, 14.

Brodie, B. C., die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren, **93**, 87.

Bromaceton, einfach, vierfach u. fünffach — (Mulder) **91**, 475.

Bromacetyl, über Darst. dess. und Wirkung von Brom auf dass. und über Tribromessigsäure (Gal) **92**, 326.

Bromangelicasäure, über dies. (Jaffé) **93**, 228.

Brombaryum, über die Krystallform des gewässerten — (Werther) **91**, 167.

Bromnatrium, Verbind. dess. mit Stärkezucker (Stenhouse) **92**, 350.

Bromrubidium (Reissig) **91**, 64.

Brom- u. *Chlorthalliumäther* über dies. (Nicklès) **92**, 301.

Bronciren und Färben des Kupfers, **92**, 438.

Brookit, Rutil und Varietäten, über künstliche Bildung dess. (Hautefeuille) **92**, 367.

Brunner, Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege, **91**, 254.

Brush, J., über das wahrscheinliche Vorkommen des Childrenit zu Hebron in Main, U. S., **92**, 383.

Buchner, A., Beiträge zur Geschichte des Berberins, **92**, 104; über das ätherische Oel aus den Früchten von *Abies Reginae Amaliae*, **92**, 109; Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure, **92**, 443.

Burg, über die Oelsäure, **93**, 227.

Butylalkohol, Oxydationsproducte dess. (Michaelson) **93**, 126.

Butylen, Jodwasserstoffbutylen und Butylenhydrat (Luynes) **92**, 409.

Butyrylhyperoxyd (Brodie) **93**, 88.

C.

Cabasse, Reagens zur Entdeckung von Runkelrübenalkohol, **92**, 320.

Cadmium, Gewinnung dess. zu Engis in Belgien (Stadler) **91**, 359.

Cäsium, Vorkommen dess. im Pollux (Pisani) **92**, 270; Darstellung dess. aus dem Nauheimer Mutterlaugensalz (Böttger) **91**, 126; und Rubidium, Untersuchung des Rheinwassers auf dieselb. (Dibbits) **92**, 50; u. Thallium, vereinfachtes Verfahren der Gewinnung ders. aus den Lithionglimmern (Schrötter) **93**, 275.

Caffeïn und Theobromin, über die Constitution ders. (Rochleder) **93**, 90.

Cahours, A., über die anomalen Dampfdichten, **91**, 69; über das Athmen der Früchte, **93**, 5.

Cahours, A., u. Pelouze, über das amerikanische Erdöl, **91**, 98.

Cailletet, C., über die Durchdringbarkeit des Eisens von Gasen in hoher Temperatur, **93**, 153.

Calciumoxalat u. Chlorcalcium, über die Doppelsalze ders. (Fritzsche) **93**, 321.

Calvert, F., über die Bildung von Kohlenoxyd bei Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Kali, **92**, 330 u. **93**, 128.

Calvert, F., u. Johnson, R., über die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei, **91**, 183.

Campher, über die Aldehydnatur dess. (Fittig u. Tollens) **93**, 115.

Capronsäure, in d. Blüthen v. Satyrium hircinum (Chautard) **91**, 507.

Caproylchlorür (Béchamp) **92**, 502.

Carius, über eine neue fette Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$, **93**, 179.

Carminsäure u. Rufimorinsäure, sind beide identisch? (Bolley) **91**, 242; (Wagner) **91**, 505.

Caseïn u. Albumin, coagulirtes, Umwandlung in lösliches (Schützenberger) **92**, 444.

Caventou, E., über einige Bromüre und einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n-2} aus der Hexylreihe, **93**, 125.

Cer, Untersuchungen über dass. (Hermann) **92**, 113.

Cer-Gruppe, Trennung der Oxyde ders. von der Thorerde (v. Dems.) **93**, 106.

Cerin von Bastnäs, Analyse dess. (Cleve) **91**, 223.

Ceroxyd, über dass. (Hermann) **92**, 113.

Ceroxydul, basisch-schwefelsaures (v. Dems.) **92**, 122; schwefelsaures (v. Dems.) **92**, 124.

Cersalz, über rothes u. gelbes (v. Dems.) **92**, 119.

Cersuperoxydul, über dass. (v. Dems.) **92**, 117

Cetraria vulpina, gelber Farbstoff daraus (Bolley) **93**, 354.

Chautard, über das Vorkommen von Capronsäure in den Blüthen von Satyrium hircinum, **91**, 507.

Chemikalien, Verkauf ders. **91**, 256.

Childrenit, wahrscheinliches Vorkommen dess. zu Hebron in Main U. S. (Brush) **92**, 383.

Chilenische Mineralien, Analysen ders. (Forbes) **91**, 15.

Chinolin- und *Leukolin-Reihe*, über dies. (Williams) **92**, 304.

Chlor, Wirkung dess. auf Methyl (Schorlemmer) **93**, 253; über die Fabrikation dess. (Schlösing) **91**, 50.

Chloraluminium-Eisenchlorid-Phosphorchlorid (Baudrimont) **91**, 105.

Chlorcalcium u. *Calciumoxalat*, über die Doppelsalze ders. (Fritzsche) **93**, 321.

Chlorjod-Phosphorchlorid, (Baudrimont) **91**, 105.

Chlormaleïnsäure, über dies. (Perkin) **91**, 59.

Chlorsalpetrige Säure, Verbindung ders. mit Schwefelsäure (Weber) **93**, 249.

Chlorsilber, Reduction dess. auf nassem Wege (Brunner) **91**, 254; mit salpetersaurem Silber, über ein Doppelsalz ders. (Reichert) **92**, 237.

Chlor- und Bromthalliumäther, über dies. (Nicklès) **92**, 301.

Chlorzink, Einwirkung dess. auf Amylalkohol (Würtz) **92**, 280.

Cholesterin, über dass. (Beneke) **91**, 192.

Chromogen, über ein neues aus dem Pflanzenreich (Piccard) **93**, 369.

Chrysanissäure u. Trinitrokressol, über dies. (Beilstein u. Kellner) **92**, 345.

Chrysinsäure, ein neues Chromogen aus den Pappelknospen (Piccard) **93**, 369.

Chrysopikrin, identisch mit Vulpinsäure (Stein) **93**, 366.

Church, A. H., über die Bildung von Phenylsäure u. Benzoësäure aus Benzol, **91**, 165; Analyse einer rothen Kreide, **91**, 224; Reductionsproducte der Oxalsäure, **93**, 89.

Church, A., s. Perkin.

Clapham, C., Analyse einer rothen Kreide, **91**, 225.

Clasen, W. L., quantitative Bestimmung von Zinn und Antimon, **92**, 477.

Classen, A, über die Salze des Tetrathylammoniumoxydes mit oxydirenden Säuren und ihre Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation, **93**, 446.

Claus, A., eine neue Base aus dem Acroleïnammoniak, **93**, 83; über das Verhalten von Quecksilbersulfid zu Schwefelammonium, **93**, 157.

Clermont, P. de, über das Aethylglykol, **93**, 184.

Cleve, P. F., Analyse des Cerins von Bastnäs, **91**, 223; über einige neue Verbindungen des Schwefelcyanquecksilbers mit andern Rhodanmetallen, **91**, 227.

Cloëz, J., über das flüchtige Oel der Muscatnuss, **92**, 503.

Cochius, H., über die chemische Zusammensetzung vulkanischer Gesteine, **93**, 129.

Commaille, A., s. Millon.

Coniin, zur Kenntniss dess. (Wertheim) **91**, 264; über die Zusammensetzung dess. (Gentele) **93**, 374.

Constantinequelle und Klausenquelle zu Gleichenburg, Analyse ders. (Gottlieb) **91**, 252.
Conydrin, über das (Wertheim) **91**, 257.
Conylen u. Verbindungen dess. (v. Dems.) **91**, 268.
Cotarnin, Zersetzungsproducte dess. (Matthiessen) **92**, 314.
Coua-Rinde als Färbematerial (Bolley) **93**, 361.
Crafts, J. M., Wirkung des Broms und der Bromwasserstoffsäure auf Essigäther, **91**, 55.
Crafts, J. M., s. Friedel.
Crookes, W., über das Thallium, **92**, 272.
Cucuyos, Phosphorescenz ders. (Pasteur) **93**, 381.
Cumenylhyperoxyd (Brodie) **93**, 88.
Cyan, Einwirkung dess. auf Aldehyd (Berthelot) **92**, 255.
Cyancarbamid u. Dicyansäure, über dies. (Poensgen) **92**, 112.
Cyanin, ein neuer blauer Farbstoff (Hofmann) **91**, 161.
Cyanphosphor, über dens. (Hübner u. Wehrhane) **92**, 380.
Cyanrubidium (Reissig) **91**, 64.
Cystin, Zusammensetzung dess. (Grote) **92**, 440.

D.

Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen (Deville und Troost) **91**, 65; über die anomalen — (Cahours) **91**, 69.
Debus, H., über die Umwandlung der Blausäure in Methylamin **92**, 306; Verwandlung der Brenzweinsäure in Milchsäure, **92**, 308.
Deichsel, Th., über die Mesoxalsäure, **93**, 193.
Delden, v., s. Kraut.
Destillation gemischter Flüssigkeiten (Maumené) **92**, 299; und Reinheit des Amylalkohols (Berthelot) **92**, 294; über fractionirte (Wanklyn) **93**, 476.
Deville, H. St. Cl. u. Troost über die Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen, **91**, 65; über das Messen hoher Temperaturen, **92**, 498; über die Durchdringbarkeit des Eisen von Gasen in hoher Temperatur, **93**, 151.
Diäthylamin, Verhalten dess. zu salpetrigsaurem Kali (Geuther) **92**, 378.
Diallyl, über dass. und einige seiner Verbindungen (Würtz) **92**, 425; Umwandlung dess. in Hexylen (Würtz) **92**, 431.
Diallylalkohol und Diallyläther (Würtz) **92**, 428.
Diallyldiacetat (Würtz) **92**, 426.
Diallyldihydriodat (Würtz) **92**, 425.
Diallylmonacetat (Würtz) **92**, 429.
Dibbits, H. C., spectralanalytische Untersuchung einiger niederländischer Wässer, **92**, 38.
Dichloressigsäure, über dies. (Maumené) **93**, 190.
Dicyansäure und Cyancarbamid, über dies. (Poensgen) **92**, 442.

Divers, E., freiwillige Zersetzung des Pyroxylins in Pektinsäure, **91**, 58.
Doppelsalz von salpetersaurem Silber mit Chlorsilber (Reichert) **92**, 237; von Chlorcalcium mit Calciumoxalat (Fritzsche) **93**, 321.
Duppa, B. F., s. Frankland.

E.

Eisen,, über einige neue Verbindungen und die Atomigkeit dess. (Scheurer-Kestner) **91**, 374; über die Schweflungsstufen dess. und das Sckwefeleisen der Meteoriten (Rammelsberg) **91**, 396; empfindliche Reaction auf dass. (Natanson) **92**, 384; Kohlung dess. durch Cementation (Margueritte) **92**, 497; Verbrennung dess. in comprimirtem Sauerstoff (Frankland) **93**, 101; über die Durchdringbarkeit dess. bei hoher Temperatur (Deville u. Troost) **92**, 151, (Cailletet) **93**, 153.
Eisen und Stahl, Bestimmung des Schwefels und Phosphors in dens. (Nicklès) **91**, 250.
Eisenoxyd, ameisensaures und basisch ameisensaures (Scheurer-Kestner) **91**, 375; basisch essigsaures (v. Dems.) **91**, 375; Dichlorotetracetat dess (v. Dems.) **91**, 374; Formioazotat, Chloroformiat u. Formioacetoazotat dess. (v. Dems.) **91**, 376; Triacetodiazotat dess. (v. Dems.) **91**, 375.
Eisenoxydul, ameisensaures (Scheurer-Kestner) **91**, 375.
Eisen-Thalliumoxydul, über schwefelsaures (Werther) **92**, 134.
Elektrolyse des Aethylalkohols (Jaillard) **92**, 447.
Elisabethen-Quelle zu Homburg vor der Höhe, Analyse ders. (Fresenius) **92**, 456.
Erdmann, J., s. Strecker.
Erdmann, O. L., über kohlensaures Thalliumoxyd, **91**, 317.
Erdmann, O. L. u. Frisch, über die Prüfung des Indigo, **92**, 485.
Erdöl, amerikanisches, über dass. (Pelouze u. Cahours) **91**, 98; — (sog. Beleuchtungsnaphta) (Tuttschew) **93**, 394.
Erlenmeyer u. Hoster, kommt Glykolsäure im Pflanzenreiche vor? **91**, 255.
Erythrit, über dens. der Flechtenbestandtheile (de Luynes) **93**, 254.
Essigäther, Wirkung des Broms und der Bromwasserstoffsäure auf dens. (Crafts) **91**, 55
Essiggährung und alkoholische Verbrennung (Blondeau) **93**, 14.
Essigsäure und fette Säuren bei der weinigen Gährung (Béchamp) **91**, 91.
Essigsäure, Product der weinigen Gährung (Maumené) **93**, 12.
Evernia vulpina, gelber Farbstoff daraus (Bolley) **93**, 354.
Evrard, Verarbeitung der Runkelrübenmelasse auf salpetersaures Kali und Cyanüre, **92**, 144.
Extractum carnis (v. Liebig) **93**, 293.

F.

Fäulniss, Untersuchungen über dies. (Pasteur) **91**, 88.
Farbstoffe; aus Anilin, (Béchamp) **92**, 406; (Hofmann) **93**, 208; (Usèbe) **92**, 337; Ausziehung des gelben Alizarins aus grünem, (Kopp) **93**, 382; neues Chromogen aus d. Pflanzenreich (Piccard) **93**, 369; Chrysopikrin = Vulpinsäure (Stein) **93**, 366; blaue, a. d. Aminbasen des Cinchonins (Hofmann) **91**, 161; des Fisetholzes (Bolley) **91**, 238; Bestimmung des Indigblau (Erdmann und Frisch) **92**, 485; Kohlentheerfarbstoffe (Hofmann) **93**, 208; aus Krapp u. deren Stellung zur Naphtylreihe (Bolley) **91**, 229; aus Naphtylamin (Schiff) **93**, 479; des Orlean (Bolley) **93**, 359; aus Parmelia pariet., Cetrar. vulp., Evernia vulp. (v. Dems.) **93**, 354; gerbsaures Rosanilin (Kopp) **92**, 241; ist Rufimorinsäure identisch mit Carminsäure? (Bolley) **91**, 242; (Wagner) **91**, 505; vermuthete Identität des Safflorgelb u. Melin (Bolley) **91**, 241; des Sapanholzes (v. Dems.) **93**, 351; der Soga-Rinde (v. Dems.) **93**, 361; neuer Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte (Stein) **91**, 100.
Fehling, v., über kohlensaures Kali-Natron, **92**, 440.
Ferberit, chemische Zusammensetzung dess. (Rammelsberg) **92**, 263.
Fermente u. Gährungserscheinungen, neue Untersuchungen über dies. (Lemaire) **92**, 246. s. a. Gährung u. Hefe.
Fettsäure, neue, der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ (Carius) **93**, 179.
Fettsäuren bei der Gährung (Béchamp) **91**, 91; riechende u. homologe in den Früchten von Gingko biloba (v. Dems.) **92**, 502.
Field, F., über das Lösungsvermögen einer unterschwefligsauren Natron-Lösung für viele in Wasser unlösliche Salze, **91**, 60.
Fisetholz, über den gelben Farbstoff aus dems. (Bolley) **91**, 238.
Fittig, R., über Zerfallen des Salmiaks in kochendem Wasser, **92**, 379.
Fittig u. Tollens, über die Aldehydnatur des Camphers, **93**, 115.
Flechtenfarbstoffe, gelbe, aus *Parmel. pariet.*, *Cetrar. vulp.* oder *Evernia vulp.* (Bolley) **93**, 354; a. d. gelben Wandflechte (Stein) **91**, 100.
Fleischextract (v. Liebig) **93**, 293.
Fleurieu, de, s. Berthelot.
Fluor, quant. Best. in Eisen-Manganphosphaten (v. Kobell) **92**, 385.
Forbes, D., Analysen chilenischer Mineralien, **91**, 15.
Forensische Chemie. Morphium und Opium, Erkennung in Vergiftungsfällen (Vincent) **91**, 380; Thallium, giftige Eigenschaften dess. (Lamy) **91**, 366.
Formamid, über dass. (Hofmann) **91**, 61; (Berend) **92**, 383.
Formeln, über chemische (Gentele) **93**, 307.
Foster, G. C., s. Matthiessen.
Frankland, E., über die Verbrennung von Eisen in comprimirtem Sauerstoff, **93**, 101.
Frankland, *E. u. Duppa*, über eine neue Methode der Darst. der *Quecksilber- u. Zinkverbindungen* der Alkoholradicale, **92**, 199.

Fresenius, R., Analyse der Elisabethen-Quelle zu Homburg vor der Höhe, **92**, 456.
Friedel, C., neues Verfahren Allylen darzustellen, **93**, 186.
Friedel, C. u. J. M. Crafts, über einige neue organische Verbindungen und das Atomgewicht des Siliciums, **91**, 371; über den Aethylamyläther und über Aetherification, **92**, 324; Wirkung der Alkohole auf die zusammengesetzten Aether, **92**, 321.
Friedländer, S., die Glycolinsäure, **93**, 65.
Frisch, K., s. Erdmann.
Fritzsche, J., über die Doppelsalze von Calciumoxalat und Chlorcalcium, **93**, 321; über die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk. **93** 335; über künstliche Bildung des Gay-Lussit, **93**, 339.
Fröhde, A., Bildung der unterschwefligen Säure, **92**, 501.
Früchte, Athmen ders. (Cahours) **93**, 5.
Fumarolen, Analysen verschiedener Condensationsproducte ders. (Lefort) **91**, 453.

G.

Gährung, ammoniakalische, des Urins (Tieghem) **93**, 176; —, —, —, nächste Ursache ders. (Schönbein) **93**, 463; des Weines (Béchamp, Maumené) **93**, 168; weinige, Essigsäure u. fette Säuren bei ders. (Béchamp) **91**, 91; weinige, über die Essigsäure als Product ders. (Maumené) **93**, 12.
Gährungserscheinungen u. Fermente, neue Untersuchungen über dies. (Lemaire) **92**, 246; (d'Auvray) **93**, 256.
Gal, H., über Darstellung von Bromacetyl, Wirkung von Brom auf dass. und über Tribromessigsäure, **92**, 326.
Gallussäure, Gerbsäure, Eisen, Mangan u. s. w., volumetrische Bestimmung ders. (Mittenzwey) **91**, 81.
Gautier-Lacroze, J., über Alunit vom Mont-Dore (Puy-de-Dôme), **91**, 501.
Gay-Lussit, über die künstliche Bildung dess. (Fritzsche) **93**, 339.
Geitner, C., Verhalten des Schwefels u. der schwefligen Säure in hoher Temperatur zu Wasser, **93**, 97.
Generatio spontanea, über dies. (d'Auvray) **93**, 256.
Gentele, J. G., über die Aldehyde und Aectone oder Ketone, **91**, 280; über einige Platinbasen, **93**, 298; über das Aldehyd der Ameisensäure, **93**, 301; über chemische Formeln, **93**, 307; über die Zusammensetzung des Coniin, **93**, 374; über das Piperidin, **93**, 376; über die Aepfelsäure, **93**, 378.
Gerbsäure, Gallussäure, Eisen, Mangan u. s. w., volumetrische Bestimmung ders. (Mittenzwey) **91**, 81.
Gerlach, über die photographische Darstellung von Injections-, Imbibitions- und Blutkörperchen-Präparaten in ihren natürl. Farben, **93**, 409.

Gesteine, vulkanische, über die chemische Zusammensetzung ders. von Madeira und Porto-Santo (Cochius) **93**, 129.
Getreide u. Brod, welche in Pompeji gefunden wurden (de Luca) **92**, 14.
Geuther, Verhalten des Diäthylamins zu salpetrigsaurem Kali, **92**, 378; über das Verhalten des Kobaltsesquioxyds zu neutralem schwefligs. Ammoniak, Kali und Natron, **92**, 32.
Gibbs, W., über die Platinmetalle, **91**, 171.
Gilles, Péan de St., u. Berthelot, Wirkung des Ammoniaks auf Kupfer und Einwirkung von Cyan auf Aldehyd **92**, 255.
Gingko biloba, Existenz mehrerer riechender und homologer Fettsäuren in den Früchten dess. (Béchamp) **92**, 502.
Glas, kalte Versilberung dess. (Martin) **91**, 445; (Bothe) **92**, 191 (Böttger) **92**, 494; krystallisirtes (Stolba) **93**, 117.
Glasscheibenverzierung (Böttger) **92**, 496.
Glaubersalz, über den Einfluss dess. auf einige Factoren des Stoffwechsels (Seegen) **91**, 124.
Glycolinsäure, über dies. (Friedländer) **93**, 65.
Glykokoll, zur Kenntniss dess. (Schilling) **91**, 128.
Glykole, über die Isomerie ders. (Würtz) **93**, 181.
Glykol-, Milch- Aepfel- und Weinsäure, Verhalten ders. gegen Bromwasserstoff (Kekulé) **93**, 19.
Glykolsäure, kommt dies. im Pflanzenreiche vor? (Erlenmeyer und Hoster) **91**, 255.
Gottlieb, Analyse der Klausenquelle und der Constantinsquelle zu Gleichenburg in Steiermark, **91**, 252.
Grote, K., Zusammensetzung des Cystins **92**, 440; über Tartramid und Tartraminsäure, **93**, 75; über die Azelsäure, **93**, 76.
Grothe, H., Metalloxydauflösungen :: Alkalien bei Gegenwart nichtflüchtiger organischer Substanzen und über den Nachweis der Metalloxyde in solchen Lösungen, **92**, 175.
Gunning, J. W., über den Riechstoff des Krappspiritus, **92**, 57.

H.

Hahn, H., Zusammensetzung des Roheisens, **92**, 359.
Hahn, O., über die Verbindungen des Selen mit Phosphor, **93**, 430.
Hardy, Wirkung der Hitze auf Alloxan und Zersetzung der Harnsäure durch Brom, **92**, 253.
Harn, menschlicher, zur genauen Kenntniss dess. (Schönbein) **92**, 152; über die Bildung einer fluorescirenden Materie beim Faulen dess. (v. Dems.) **92**, 167; über die alkal. Gährung dess. (v. Dems.) **93**, 463; (Tieghem) **93**, 176; Menge der Hippursäure in dems. (Thudichum) **92**, 493.
Harnruhr, über die nichtzuckerige (Maumené) **91**, 447.
Harnsäure, über die Ammoniumverbindungen ders. (Maly) **92**, 10

Harnsäure, Zersetzung ders. durch Brom und Wirkung der Hitze auf (Hardy) **92**, 253.
Hautefeuille, P., künstliche Bildung des Rutil, Brookit und ihrer Varietäten; Titanfluorür, **92**, 367.
Hefe, über die Nahrungsmittel ders. u. deren relat. Werth (Leuchs) **93**, 399; s. a. Fermente u. Gährung.
Hemipinsäure, Zersetzungsproducte ders. (Matthiessen) **92**, 312.
Heptylhydrür, über Derivate dess. (Schorlemmer) **91**, 54.
Hermann, R., über die Scheidung der Thorerde von den Oxyden der Cer-Gruppe, und über die Zusammensetzung des Monazits, **92**, 106; Untersuchungen über das Cer, **93**, 113.
Hesse, O., über das Narceïn, **93**, 478.
Hexylen, Umwandlung des Diallyls in dass. (Würtz) **92**, 431.
Hexylreihe, über einige Bromüre und über einen neuen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-2} aus ders. (Caventou) **93**, 125.
Hippursäure, Menge ders. im menschlichen Urin (Thudichum) **92**, 493.
Hlasiwetz, H., u. Pfaundler über Morin, Maclurin und Quercetin, **93**, 121.
Hlasiwetz s. a. Barth.
Hofmann, A. W., über das Formamid, **91**, 61; über die blauen Farbstoffe aus den Aminbasen des Cinchonins, **91**, 161; Beiträge zur Kenntniss der Kohlentheerfarbstoffe, **93**, 208.
Hoffmann, R., Untersuchungen über die Zuckerrübenpflanze, **91**, 462.
Hoster, s. Erlenmeyer.
How, H., über den Pickingerit, **91**, 63; über Mordenit, ein neues Mineral aus dem Trapp von Neu-Schottland, **93**, 104.
Hübner, H. und Wehrhane, über Cyanphosphor, **92**, 380.
Hyänasäure, eine neue fette Säure (Carius) **93**, 179.
Hydrastin, über dass. (Mahla) **91**, 248.
Hydrazobenzoësäure (Strecker) **91**, 140.
Hyperoxyde der Radicale organ. Säuren (Brodie) **93**, 87.

J.

Jackson, C. T., über Meteoreisen **92**, 240.
Jaffé, über die Bromangelicasäure, **93**, 228.
Jaillard, P., Elektrolyse des Aethylalkohols, **92**, 447.
Indigblau u. Isatin, Einwirk. v. Benzoylchlorür auf dies. (Schwartz) **91**, 382.
Indigo, über die Prüfung dess. (Erdmann u. Frisch) **92**, 485.
Indium, über dass. (Reich u. Richter) **92**, 480.
Injections-, Imbibitions- und Blutkörperchen-Präparate, über die photograph. Darst. ders. in ihren natürl. Farben (Gerlach) **93**, 469.
Inosit, über Vorkommen dess. (Marmé) **93**, 479.
Jodbaryum, Krystallform dess. (Werther) **91**, 331.

Jodnicotin, chlorwasserstoffsaures (Wertheim) **91**, 484.
Jodrubidium (Reissig) **91**, 64.
Jodwasserstoffbutylen, Butylen u. Butylenhydrat (de Luynes) **92**, 409.
Johnson, R. s. Calvert.
Joy, C. A., über die Beryllerde, **92**, 229.
Isatin und Indigblau, Einwirkung von Benzoylchlorür auf dieselben (Schwartz) **91**, 382.
Isomorphismus, über dens. und die Nichtexistenz der pyroarsen- und metaarsensauren Salze (Maumené) **92**, 371.
Ittnerit und Skolopsit, über dies. (Rammelsberg) **92**, 257.

K.

Kali, chlorsaures, grosse Krystalle dess. (Stolba) **93**, 117; salpetrigsaures :: Diäthylamin (Geuther) **92**, 378.
Kali-Natron, kohlensaures, über dass. (v. Fehling) **92**, 440.
Kalisalpeter und Cyanüre, Darst. ders. aus der Runkelrübenmelasse (Evrard) **92**, 144.
Kalk, Bestimmung dess. als Aetzkalk (Fritzsche) **93**, 335.
Karphosiderit, Analyse dess. (Pisani) **92**, 376.
Katechin, über dass. (Kraut u. Delden) **92**, 381.
Kekulé, A., über die der Monobrommaleïnsäure isomeren Säuren **93**, 16; Verhalten der Glykol-, Aepfel-, Milch- und Weinsäure gegen Bromwasserstoff, **93**, 19.
Kellner, W., s. Beilstein.
Kenngott, A., über die Zusammensetzung des Lithionit, **91**, 114; über die Zusammensetzung des Staurolith, **93**, 257.
Kesselsteine, spectralanalytische Untersuchung ders. (Dibbits) **92**, 47.
Kessler, L., neues Verfahren der Zuckergewinnung aus Runkelrüben, **91**, 377.
Ketone, über dies. (Gentele) **91**, 280.
Kieselfluorlithium, über dass. (Stolba) **91**, 456.
Kieselsäure, hat dies. die Zusammensetzung SiO_2 oder SiO_3? (Scheerer) **91**, 415.
Klausenquelle und Constantinsquelle zu Gleichenburg in Steiermark, Analyse ders. (Gottlieb) **91**, 252.
Kleber, Zerlegung des Weizenkleber (Ritthausen) **91**, 298.
Kobalt, maassanalytische Bestimmung dess. bei Gegenwart von Nickel (Winkler) **92**, 449; quantitative Bestimmung dess. (Salvétat) **93**, 64.
Kobalt und Nickel, die Thompson'sche Trennungsmethode für dies. (Winkler) **91**, 109.
Kobaltsäure, über dies. (Winkler) **91**, 213 u. **91**, 351.
Kobaltsesquioxyd :: neutralem schwefligsauren Ammoniak, Kali und Natron (Geuther) **92**, 32.
Kobaltverbindung, über eine neue — (Braun) **91**, 107.
Kobell, Fr. v., über den Aedelforsit und Sphenoklas, **91**, 344; über

den Arfvedsonit, **91**. 449; über qualitative Bestimmung des Fluors in Eisen-Manganphosphaten und Analyse des Triplit von Schlaggenwald in Böhmen, **92**. 385.

Kohlenoxyd, über die Bildung dess. bei Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure und Kali (Calvert) **92**. 330 und **93**, 128; (Boussingault) **92**, 490.

Kohlensäure. gasometrische Bestimmung ders. in Mineralwässern (Meyer) **91**. 496; über den Gehalt der Luft an ders. (Mène) **92**. 64.

Kohlenstoff. über Bestimmung dess. im Roheisen (Ullgren) **91**, 184.

Kohlentheerfarbstoffe. Beiträge zur Kenntniss ders. (Hofmann) **93**, 208.

Kolbe, H., Umwandlung der Monocarbonsäure in Dicarbonsäuren **91**, 383.

Kopp. E., zur Kenntniss des gerbsauren Rosanilins **92**, 241; Ausziehung des gelben Alizarins aus dem käufl. grünen, **93**, 382.

Krapppigmente rothe, über die Zusammensetzung ders., ihre Stellung zur Naphtylreihe und die Versuche, das eine in das andere umzuwandeln (Bolley) **91**, 229.

Krappspiritus. über den Riechstoff dess. (Gunning) **92**, 57.

Kraut, K., Atropasäure u. Zersetzungsprod. des Atropin, **92**, 340.

Kraut u. Delden, über das Katechin, **92**, 381.

Kraut u. Waalforss, über das Wurmsamenöl, **92**, 382.

Kreide, rothe, Analyse ders. (Church) **91**, 224.

Krystallisationen, über einige interessante (Stolba) **93**, 117.

Kubel, über den Zahnkitt aus Zinkoxyd und Zinkchlorid, **92**, 506.

Kupfer, gediegenes, Analysen verschied. Sorten dess. (Abel) **91**, 47; Reinigung, quantitative Bestimmung und Aeq. dess. (Millon und Commaille) 92. 60; Trennung dess vom Nickel (de Wilde) **92**, 238; Wirkung des Ammoniaks auf dass. und Einwirkung von Cyan auf Aldehyd (Péan de St. Gilles) **92**, 255; zu bronciren u. zu färben, **92**, 438; über Polysulfurete und ein Sulfosalz dess. (Peltzer) **92**. 439; Verunreinigungen des Werkkupfers (Reischauer) **92**, 508.

Kupferbromür :: Lichte (Renault) **93**, 472.

Kupferchlorür :: Lichte (v. Dems.) **93**, 472.

Kupferfluorür :: Lichte (v. Dems.) **93**, 475.

Kupferjodür :: Lichte (v. Dems.) **93**, 474.

L.

Lamy, über die giftigen Eigenschaften des Thalliums, **91**, 366.

Lang, v, über die Krystallform des schwefelsauren Thalliumoxydes **92**, 357.

Lefort, J., Analysen verschiedener gasförmiger und flüssiger vulkanischer Producte, **91**, 451.

Legirungen des Silbers mit Zink (Peligot) **93**, 62.

Leitungsfähigkeit, elektrische, des Thalliums (de la Rive) **91**, 369.

Lemaire, J., neue Untersuchungen über die Fermente und Gährungserscheinungen, **92**, 246.
Lemoine, G., Wirkung des rothen Phosphors auf Schwefel, **92**, 373.
Leuchs, G., Ueberführung der Stärke in Zucker durch die Schalen roher Kartoffeln, **92**, 59; über die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth, **93**, 399.
Leukolin- und Chinolin-Reihe, über dies. (Williams) **92**, 304.
Leukon, s. *Silikon*.
Licht, :: verschiedenen Kupferverb. (Renault) **93**, 472; s. a. Photographie.
Lieben, Ad., über die Substitution des Wasserstoffs im Aether durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl, **93**, 188.
Liebig, J. v., über *Extractum carnis*, **93**, 293.
Lippmann, E., zur Geschichte der sauerstoffhalt. Radicale, **91**, 43; Synthese der Milchsäure, **92**, 52.
Lithionglimmer, vereinfachtes Verfahren, Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus dems. zu gewinnen (Schrötter) **93**, 275.
Lithionit, über die Zusammensetzung dess. (Kenngott) **91**, 114.
Lithium, vereinfachtes Verf. der Gewinnung dess. aus den Lithionglimmern (Schrötter) **93**, 275,
Lösungsvermögen einer Lösung von unterschwefligs. Natron für viele in Wasser unlösliche Salze (Field) **91**, 60.
Löwenzahnwurzel, über die Intercellularsubstanz und die Milchsaftgefässe ders. (Vogl) **91**, 46.
Luca, S. de, über die Umbildung der Schlangenhaut in Zucker, **91**, 319; über Brod und Getreide, welche in Pompeji gefunden wurden, **92**, 14.
Luft, über den Kohlensäuregehalt ders. (Mène) **92**, 64.
Luynes, V. de, über das Orcin, **92**, 249; über das Butylen, Jodwasserstoffbutylen und Butylenhydrat, **92**, 409; über den Erythrit der Flechtenbestandtheile, **93**, 254.

M.

Maassanalytische Bestimmungen. Beiträge zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, des Eisens, Mangans, u. s. w. (Mittenzwey) **91**, 81; des Kobalts bei Gegenwart von Nickel (Winkler) **92**, 449; Verbesserte Methode der Zinktitrirung (Stadler) **91**, 318; des Wassers in organischen Flüssigkeiten (Winkler) **91**, 209.
Maclurin, Morin und Quercetin über dies. (Hlasiwetz) **93**, 121.
Magnesia-Thalliumoxydul, über schwefelsaures (Werther) **92**, 135.
Mahla, F., über das Hydrastin, **91**, 248.
Malonsäure, identisch mit der Tabaksäure (Gentele) **91**, 282.
Maly, R. L., Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure, **92**, 1; über die Ammoniumverbindungen der Harnsäure, **92**, 10.
Margueritte, F., Kohlung des Eisens durch Cementation, **92**, 497.

Marmé, W., Vorkommen des Inosits, **93**, 479.
Martin, A., kalte Versilberung des Glases, **91**, 445.
Mathiessen, A., u. Foster, über die chem. Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte, **92**, 310.
Maumené, E. J., über die Reinigung der Oxalsäure, **91**, 253; über die nichtzuckerige Harnruhr, **91**, 447; über die Destillation gemischter Flüssigkeiten, **92**, 299; über Isomorphismus, Nichtexistenz d. pyro- und metaarsensauren Salze, **92**, 371; Löslichkeit des salpetersauren Natrons, **92**, 501; über die Essigsäure als Product der weinigen Gährung, **93**, 12; allgemeine Theorie über die Aesserungen der Verwandtschaftskraft, **93**, 103; über den Einfluss des Sauerstoffs auf den Wein, **93**, 160; über die Dichloressigsäure, **93**, 190; über das Bouquet der Weine, **93**, 192.
Mayer, A., über einige Aether der zweiat. Alkohole, **93**, 315.
Melin und Safflorgelb, über die Identität ders. (Bolley) **91**, 241.
Mène, über den Kohlensäuregehalt der Luft, **92**, 64.
Menthol, über dass. (Oppenheim) **91**, 502.
Merrick, John M., über die Schädlichkeit einer Inhalation v. Nitroglycerin, **92**, 252.
Mesoxalsäure, über dies. (Deichsel) **93**, 183.
Metarsensäure und pyroarsens Salze, über die Nichtexistenz ders. (Maumené) **92**, 371.
Metalloxyde :: der Auflösungen ders. gegen Alkalien bei Gegenwart nichtflüchtiger organ. Substanzen, und Nachweis ders. in solchen Lösungen (Grothe) **92**, 175.
Meteoriten, s. Mineralanalysen.
Methyl, Wirkung des Chlors auf dass. (Schorlemmer) **93**, 253.
Methylamin, Umwandlung der Blausäure in dass. (Debus) **92**, 306.
Methyljodid, Wirkung von Natriumamalgam auf dass. bei Gegenwart von essigs. Aether (Frankland u. Duppa) **92**, 200.
Meyer, L., gasometrische Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern, **91**, 496; chemische Untersuchung der Thermen zu Landeck in der Grafschaft Glatz, **91**, 1.
Michaelson, C. A., über die Oxydationsproducte des Butylalkohols, **93**, 126; zur Kenntniss über die Zusammensetzung des Amphibols, **91**, 221.
Milchsäure. Synthese ders. (Lippmann) **92**, 52; Entstehung ders. aus Brenzweinsäure (Debus) **92**, 308; Glykol-, Aepfel- u. Weinsäure, :: Bromwasserstoff (Kekulé) **93**, 19.
Miller, W. A., das Thalliumspectrum, **91**, 190.
Millon, E., neue Thatsachen, betreffend die Umwandlung des Zuckers bei der Gährung, **93**, 9; neue Methode, organ. Stoffe zu zerstören und dabei die Mineralbestandtheile zu bestimmen, **93**, 383.
Millon, E., u. Commaille, Reinigung, quant. Bestimmung u. Aeq. des Kupfers, **92**, 60.
Mineralanalysen. Aedelforsit (v. Kobell) **91**, 344; Alunit vom Mont Dore (Gautier-Lacroze) **91**, 501; Amphibol (Michaelson) **91**,

221; Bemerk. dazu (Scheerer) **92**, 265; Antimonsilber (Forbes) **91**, 15; Arfvedsonit (v. Kobell) **91**, 449; Arsensilber (Forbes) **91**, 15; Bathvillit, ein neues brennbares Mineral (Williams) **92**, 318; Blei-Zinksulfuret (Forbes) **91**, 15; Cerin von Bastnäs (Cleve) **91**, 223; Childrenit zu Hebron (Brush) **92**, 383; Discrasit (Forbes) **91**, 15; Ferberit (Rammelsberg) **92**, 263; Hayesin (Forbes) **91**, 15; Ittnerit (Rammelsberg) **92**, 257; Karphosiderit v. Grönland (Pisani) **92**, 376; Kupferoxyd u. Thonerde, Silicate u. Phosphate ders. (Forbes) **91**, 15; Lithionit (Kenngott) **91**, 114; Meteoreisen a. d. Dakota Indianer Territorium (Jackson) **92**, 240; ein neues — (Wöhler u. Wicke) **92**, 437; Meteorit von Tourinnes la Grosse in Belgien (Daubrée) **91**, 255; Meteoriten, Schwefeleisen ders. (Rammelsberg) **91**, 396; Monazit (Hermann) **93**, 106; Mordenit, neues Mineral aus dem Trapp v. Neu-Schottland (How) **92**, 104; Nickel-Kobaltoxydul arsens. (Forbes) **91**, 15; Pickingerit (How) **91**, 63; Pollux, Cäsiumgehalt dess. (Pisani) **92**, 270; Skolopsit (Rammelsberg) **92**, 257; Silicatanalysen (Werther) **91**, 321; Sodalithgruppe, einige Glieder ders. (Rammelsberg) **92**, 257; Sphenoklas (v. Kobell) **91**, 344; Staurolith (Kenngott) **93**, 257; Taltalith (Forbes) **91**, 15; Tremolit und zwei andere Hornblenden, Zusammens. ders. in Bezug auf die Michaelson'schen Analysen (Scheerer) **92**, 265; Triplit von Schlaggenwald (v. Kobell) **92**, 385; Vanadinhaltiges Mineral (Phipson) **91**, 49; Vanadinsäuregeh. verschieden. Mineralien (v. Dems.) **92**, 63; Vulkanische Gesteine v. Madeira u. Porto-Santo (Cochius) **93**, 129; Wismuthsilber (Forbes) **91**, 15.

Mineralbestandtheile, Bestimmung ders. in organischen Stoffen (Millon) **93**, 383

Mineralwässer. Analyse ders. von Fideris im Canton Graubündten, (Kinkelin) **91**, 245; der Klausenquelle u. d. Constantinquelle zu Gleichenburg in Steiermark (Gottlieb) **91**, 252; der Elisabethen-Quelle zu Homburg v. d. Höhe (Fresenius) **92**, 456; von Knutwyl im Kanton Luzern, **91**, 244; Thermen zu Landeck (Meyer) **91**, 1; Schwefelquelle zu Rothenburg a. d. Tauber (v. Bibra) **92**, 214; Heilquelle zu Tiefenbach im Allgäu (Zängerle) **92**, 394; gasometr. Bestimmung d. Kohlensäure in dens. (Meyer) **91**, 496.

Mittenzwey, M., Beiträge zur volumetr. Bestimmung d. Gallussäure Gerbsäure, des Eisens u. s. w, **91**, 81.

Monazit, über die Zusammensetzung dess. (Hermann) **93**, 106.

Monobrommaleïnsäure, über die mit ders. isomeren Säuren (Kekulé) **93**, 16.

Monocarbonsäure, Umwandlung ders in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren (Kolbe) **91**, 383.

Monochloräther, über einige Reactionen ders. (Bauer) **93**, 380.

Mordenit, ein neues Mineral aus dem Trapp (How) **93**, 104.

Moride, E., Verfahren, erloschene Schriftzüge auf Pergament wieder sichtbar zu machen, **91**, 446.

Morin, Maclurin und Quercetin, über dies. (Hlasiwetz u. Pfaundler) **93**, 121.
Morphium u. Opium, Erkennung ders. in Vergiftungsfällen (Vincent) **91**, 380.
Mucin aus Weizenkleber (Ritthausen) **91**, 310.
Mulder, E., über einige Verbindungen und Substitutionsproducte des Acetons, **91**, 472; über die Spectren von Phosphor, Schwefel und Selen, **91**, 111.
Muskatnuss, über das flüchtige Oel ders. (Cloëz) **92**, 503.
Mutterlaugensalz, Nauheimer, Verkauf dess., **91**, 128 u. **91**, 508.

N.

Naphta s. Erdöl.
Naphtylamin, über einige Derivate dess. (Perkin u. Church) **92**, 334
Naphtylaminfarbstoffe (Schiff) **93**, 479.
Narcein, über dass. (Hesse) **93**, 478.
Narcotin, über die chem. Zusammensetzung dess. und seine Zersetzungsproducte (Matthiessen u. Foster) **92**, 310.
Natanson, J., empfindliche Reaction auf Eisen, **92**, 364.
Natriumamalgam :: Methyljodid, Amyljodid, Hexyl- (Capryl) jodid u. Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von essigsaur. Aether (Duppa u. Frankland) **92**, 200.
Natron, salpetersaures, Löslichkeit dess. (Maumené) **92**, 501.
Nauheimer Mutterlaugensalz, den Verkauf dess. betreffend, **91**, 128 u. 508.
Nickel, Trennung dess. vom Kupfer (de Wilde) **92**, 238.
Nickel und Kobalt, die Thompson'sche Trennungsmethode für dies. (Winkler) **91**, 109.
Nickel-Thalliumoxydul, über schwefelsaures (Werther) **92**, 132.
Nicklès, J., Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen u. Stahl, **91**, 250; Nichtexistenz des Wasium, **91**, 316; Chlor- u. Bromthalliumäther, **92**, 301; Spectrum des Thalliums, **92**, 505.
Nicotinquecksilberchlorid, salzsaures (Wertheim) **91**, 481.
Nicotinquecksilberjodid (v. Dems.) **91**, 482.
Nicotinsilbernitrat, einfach und zweifach- (v. Dems.) **91**, 482 u. 483; Krystallform dess. (Werther) **92**, 357.
Nitranisylsäure, ein Reductionsproduct ders. (Alexeyeff) **93**, 114.
Nitrobenzil, über dass. (Zinin) **91**, 272.
β *Nitrobenzoësäure*, Salze ders. und Einwirkung des Zinks auf eine ammoniakalische Lösung ders. (Sokoloff) **93**, 425.
Nitrobenzoylhyperoxyd (Brodie) **93**, 87.
Nitrodracylsäure, Amidodracylsäure und Azoamidodracylsäure (Wilbrand u. Beilstein) **92**, 342.
Nitro-Erythroglucin, Zusammensetzung dess. (Stenhouse) **92**, 332.
Nitroglycerin als Sprengmittel (Nobel) **92**, 507; Schädlichkeit einer Inhalation dess. (Merrick) **92**, 252.
Nitropikrotoxin (Barth) **91**, 159.

Nitroverbindungen, Reduction ders. (Beilstein) **92**, 441.
Nobel, Nitroglycerin als Sprengmittel, **92**, 507.
Nymphaea alba, Analyse der Asche des Rhizom ders. (Zschiesche) **91**, 332.

O.

Octylglykol, über dass. (Clermont) **93**, 184.
Odling, W., Nachweis des Arsens in Kupfer, **91**, 48.
Oel, ätherisches, aus den Früchten von *Abies Reginae Amaliae* (Buchner) **92**, 109.
Oelsäure, über dies. (Burg) **93**, 227.
Oenanthylhydrür s. Heptylhydrür.
Opiansäure, Zersetzungsproducte ders. (Matthiessen) **92**, 311.
Opium u. Morphium, Erkennung ders. in Vergiftungsfällen (Vincent) **91**, 380.
Oppenheim, Menthol, **91**, 502; Aether des Terpins, **92**, 445.
Orcin (de Luynes) **92**, 249.
Orlean, Farbstoff dess. (Bolley) **93**, 359.
Osann, G., über Ozonsauerstoff u. Ozonwasserstoff, **92**, 20; Erwiederung auf die Einwendungen, welche gegen meine Untersuchung über den Ozon-Wasserstoff erhoben worden sind, **92**, 210.
Oxalsäure, Reinigung ders. (Maumené) **91**, 253; als Umsetzungsproduct des Acetons (Mulder) **91**, 479; Reductionsproducte ders. (Church) **93**, 89.
Ozon. Ueber Ozonwasserstoff und Ozonsauerstoff (Osann) **92**, 20.
Ozon-Wasserstoff, Erwiederung auf die Einwendungen, welche gegen die Untersuchung über dens. erhoben worden sind (v. Dems.) **92**, 210.

P.

Pape, C., specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze, **91**, 335.
Para-Casein (Legumin?) aus Weizenkleber (Ritthausen) **91**, 300.
Parmelia parietina, gelber Farbstoff daraus (Bolley) **93**, 354.
Pasteur, Untersuchungen über die Fäulniss, **91**, 88; Einfluss des Sauerstoffs auf den Wein, **93**, 160; Krankheiten des Weins, **93**, 171; Phosphorescenz der Cucuyos, **93**, 381.
Pektinsäure, freiwilliges Zersetzungsprod. d. Pyroxylins (Divers) **91**, 58.
Peligot, die Legirungen des Silbers mit Zink, **93**, 62.
Pelouze, J., u. Cahours, amerikanisches Erdöl, **91**, 98.
Peltzer, über Polysulfurete und ein Sulfosalz des Kupfers, **92**, 439.
Perkin, W. H., über die Chlormaleïnsäure, **91**, 59.
Perkin, W. H., u. Church, über einige Derivate des Naphtylamins, **92**, 334.
Persoz, J., Einwirkung von Chlorzink auf Seide, **91**, 52; über wolframsaure Salze und das Aequivalent des Wolframs, **91**, 307.

Persoz, J., u. Jul., über das Wolfram, **91**, 507 u. **92**, 500.
Petroleum s. Erdöl.
Pfeiffer, E., über das Atropin, **92**, 339.
Pflanzenaschenanalysen s. Agriculturchemisches u. Asche.
Pflanzenfibrin aus Weizenkleber (Ritthausen) **91**, 304.
Pflanzenpigmente s. Farbstoffe.
Phenylsäure und Benzoësäure, Bildung ders. aus Benzol (Church) **91**, 165.
Phipson, F. L., Vorkommen des Vanadins, **91**, 49; zweifach kohlensaures Ammoniak der Chinchainseln, **91**, 190; Vanadinsäuregehalt verschiedener Mineralien, **92**, 63.
Phosphor, Schwefel und Selen, Spectrum ders. (Mulder) **91**, 111; rother, Wirkung dess. auf Schwefel (Lemoine) **92**, 373; und Selen, über die Verbindungen ders. (Hahn) **93**, 430.
Phosphorescenz der Cucuyos (Pasteur) **93**, 381.
Phosphorchlorid :: verschiedenen Substanzen (Baudrimont) **91**, 105.
Phosphoroxybromür (v. Dems.) **91**, 106.
Phosphorsesquisulfür (Lemoine) **92**, 375.
Phosphorsulfobromür (Baudrimont) **91**, 106.
Photographische Darst. von Injections-, Imbibitions- u. Blutkörperchen-Präparaten in ihren natürl. Farben (Gerlach) **93**, 469; Verbind. des Kupfers mit Chlor, Jod, Brom und Fluor :: Licht (Renault). **93**, 472.
Piccard, J., neues Chromogen aus dem Pflanzenreiche, **93**, 369.
Pickingerit (How) **91**, 63.
Piesse, Sept., über das Azulen, **92**, 329
Pikrotoxin, über dass. (Barth) **91**, 155.
Piperidin, Beiträge zur Kenntniss dess. (Wertheim) **91**, 146; (Gentele) **93**, 376.
Pisani, F., Vorkommen des Cäsiums im Pollux, **92**, 270; Analyse des Karphosiderit von Grönland, **92**, 376.
Platinbasen, über einige (Gentele) **93**, 298.
Platinchlorid-Phosphorchlorid (Baudrimont) **91**, 105.
Platindoppelverbindungen von Cäsium, Rubidium und Kalium, Reduction ders. auf nassem Wege (Böttger) **91**, 251.
Platinmetalle, Untersuchungen über dies. (Gibbs) **91**, 171 u. 177.
Poensgen, Cyancarbamid und Dicyansäure, **92**, 442.
Pollux, Vorkommen des Cäsiums in dems. (Pisani) **92**, 270.
Polymere Körper, zur Geschichte ders. (Berthelot) **92**, 390.
Polysulfurete des Kupfers (Peltzer) **92**, 439.
Price, D. S., über die quantitative Bestimmung des Schwefels, **92**, 499.
Propylen, Synthese dess. (Beilstein u. Alexeyeff) **93**, 85.
Propylen-Bibenzoat (Mayer) **93**, 315.
Pyroarsensaure und metaarsensaure Salze, über die Nichtexistenz ders. (Maumené) **92**, 371.
Pyroxylin, Zersetzung dess. in Pektinsäure (Divers) **91**, 58; :: Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Blondeau) **93**, 318.

Q.

Quecksilberäthyl :: verschiedenen Metallen (Frankland u. Duppa) **92**, 209.
Quecksilberamyl :: Zink (v. Dens.) **92**, 207.
Quecksilberchlorid :: Phosphorchlorid (Baudrimont) **91**, 105.
Quecksilbermethyl :: Zink (Frankland u. Duppa) **92**, 206.
Quecksilbersalze, schwefelbasische und Schwefelquecksilber (Barfoed) **93**, 230.
Quecksilbersulfid :: Schwefelammonium (Claus) **93**, 157.
Quercetin, Morin und Maclurin über dies. (Hlasiwetz u. Pfaundler) **93**, 151.

R.

Radicale, Geschichte der sauerstoffhaltigen (Lippmann) **91**, 43.
Rammelsberg, Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten, **91**, 396; natürliche Verbindungen von Bleioxyd und Vanadinsäure, **91**, 406; einige Glieder der Sodalithgruppe, insbesondere über Ittnerit und Skolopsit, **92**, 257; chemische Zusammensetzung des Ferberits, **92**, 263.
Rathke u. Zschiesche, neue Entstehungsweise der Unterschwefelsäure, **92**, 141.
Reboul, Valerylen, ein neues Homologon des Acetylen, **92**, 414.
Reich, F., u. Richter, über das Indium, **92**, 480.
Reinecke, A., u. Beilstein, Umwandlung der salicyligen Säure in Saligenin, **92**, 441.
Reischauer, Verunreinigungen des Werkkupfers, **92**, 508.
Reissig, Th., einige Rubidiumverbindungen, **91**, 63.
Remelé, A., Schwefelverbindungen des Uran, **93**, 316.
Renault, B., Verbindungen des Kupfers :: Lichte, **93**, 472.
Resorcin, ein dem Orcin ähnlicher Körper (Hlasiwetz u. Barth) **91**, 253.
Rheinwasser, Untersuchung dess. auf Cäsium u. Rubidium (Dibbits) **92**, 50.
Richter, Th., s. Reich.
Ritthausen, H., Bestandtheile des Weizenklebers, **91**, 296.
Rive, de la, über die elektr. Leitungsfähigkeit d. Thalliums, **91**, 369.
Rochleder, Fr., Constitution organischer Verbindungen und Entstehung homologer Körper, **91**, 487; Constitution des Caffeïn und Theobromin, **93**, 90.
Roheisen, Bestimmung des Kohlenstoffs in dems. (Ullgren) **91**, 186; Zusammensetzung dess. (Hahn) **92**, 359.
Rosanilin, zur Kenntniss des gerbsauren — (Kopp) **92**, 241.
Rothwein, echten, von künstlich gefärbten zu unterscheiden (Böttger) **91**, 246.
Roux, Analyse des Wassers aus dem todten Meere, **92**, 143.

Rubidium, vereinfachtes Verfahren der Gewinnung dess. aus den Lithionglimmern (Schrötter) **93**, 275.
Rubidiumoxyd, borsaures, (Reissig) **91**, 64; chlorsaures (v. Dems.) **91**, 64; s. a. Platinchloriddoppelsalze.
Rufimorinsäure und Carminsäure, sind beide identisch? (Bolley) **91**, 242; (Wagner) **91**, 505.
Runkelrübenalkohol, Reagens zur Entdeckung dess. (Cabasse) **92**, 320.
Runkelrübenmelasse, Verarbeitung ders. auf salpetersaures Kali und Cyanüre (Evrard) **92**, 144.
Ruprecht, F. J., Ursprung des Tschornosjom, **93**, 385.
Rutil, künstliche Bildung dess., des Brookit und ihrer Varietäten (Hautefeuille) **92**, 367.

S.

Safflorgelb und Melin, vermuthete Identität ders. (Bolley) **91**, 241.
Salicylige Säure, Umwandlung in Saligenin (Reinecke u. Beilstein) **92**, 441.
Saligenin aus salicyliger Säure (v. Dens.) **92**, 441.
Salm-Horstmar, Fürst zu, zur Fruchtbildung des Weizens nothwendige anorganische Stoffe, **91**, 72.
Salmiak, Zerfallen dess. in kochendem Wasser (Fittig) **92**, 379.
Salze, schwefelsaure, wasserhaltige und wasserfreie, specifische Wärme ders. (Pape) **91**, 335; salpetrigsaure, höchst empfindliches Reagens auf dies. (Schönbein) **92**, 150.
Salvétat, quantitative Bestimmung des Kobalts, **93**, 64.
Sapanholz, rother Farbstoff dess. (Bolley) **93**, 351.
Satyrium hircinum, Vorkommen von Capronsäure in d. Blüthen dess. (Chautard) **91**, 507.
Sauerstoff, weitere Beiträge zur nähern Kenntniss dess. (Schönbein) **93**, 24; :: Thallium, Blei, Nickel, Kobalt und Wismuth (v. Dems.) **93**, 35; Einfluss dess. auf den Wein (Berthelot, Pasteur u. Maumené) **93**, 160; comprimirter :: Eisen (Frankland) **93**, 101.
Sauerwein, Analysen von Aluminium und Aluminiumbronze, **91**, 502.
Scheerer, Th., hat die Kieselsäure die Zusammensetzung SiO_2 oder SiO_3? **91**, 415; Bemerkung über die Zusammensetzung des Tremolits und zweier anderer Hornblenden in Bezug auf Michaelson's Analyse ders., **92**, 265.
Scheurer-Kestner, A, einige neue Verbindungen des Eisens u. die Atomigkeit dess., **91**, 374.
Schiessbaumwolle :: Ammoniak u. Schwefelwasserstoff (Blondeau) **93**, 318; Zersetzung ders. in Pektinsäure (Divers) **91**, 58.
Schiff, H., Naphtylaminfarbstoffe, **93**, 479.
Schilling, v., Zur Kenntniss des Glykokolls, **91**, 128.
Schlangenhaut, Umbildung ders. in Zucker (de Luca) **91**, 319.

Schlösing, Th, Fabrikation des Chlors, **91**, 50.
Schmitt, A., Brom :: Zimmtsäure, **92**, 347.
Schönbein, C. F., über den Wasserstoffschwefel, **92**, 145; neues höchst empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd u. die salpetrigsauren Salze, **92**, 150; Beitrag zur genauern Kenntniss des menschlichen Harns, **92**, 152 u. **93**, 463; Bildung einer fluorescir. Materie beim Faulen des menschlichen Harns, **92**, 167; Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds im menschlichen Körper, **92**, 168; zur Kenntniss des Sauerstoffs, **93**, 24; nächste Ursache d. alkalischen Gährung d. menschl. Harns, **93**, 463.
Schorlemmer, C., Derivate des Heptylhydrürs, **91**, 54; chem. Constitution der sog. Alkoholradicale, **92**, 193; Chlor :: Methyl, **93**, 253.
Schriftzüge, erloschene, wieder sichtbar zu machen (Moride) **91**, 446.
Schrötter, A., Thallium im Lepidolith und Glimmer, **91**, 45; vereinfachtes Verfahren, das Lithium, Rubidium, Cäsium u. Thallium aus den Lithionglimmern zu gewinnen, **93**, 275.
Schützenberger, P., Umwandlung des coagulirten Albumin und Cascin in lösliches und durch Wärme coagulirbares Albumin, **92**, 444.
Schwartz, A., Benzoylchlorür :: Indigblau u. Isatin, **91**, 382.
Schwefel, quantitative Bestimmung dess. (Price) **92**, 499; Spectrum dess. (Mulder) **91**, 112; :: rothen Phosphor (Lemoine) **92**, 373; u. Phosphor, Bestimmung ders. im Eisen und Stahl (Nicklès) **91**, 250; u. schweflige Säure, Verhalten ders. in hoher Temperatur zu Wasser (Geitner) **93**, 97.
Schwefelcyanquecksilber, neue Verbindungen dess. mit andern Rhodanmetallen (Cleve) **91**, 227.
Schwefelkohlen- und Schwefelwasserstoff, Spectrum ders. (Mulder) **91**, 113.
Schwefelphosphor, dreifacher (Baudrimont) **91**, 105; fünffacher (v. Dems.) **91**, 105.
Schwefelquecksilber, über dass. und einige schwefelbasische Quecksilbersalze (Barfoed) **93**, 230; :: Schwefelammonium (Claus) **93**, 157.
Schwefelquelle zu Rothenburg an der Tauber, chem. Untersuchung ders. (Bibra) **92**, 214.
Schwefelsäure, über die Wirkung ders. auf Blei (Crace Calvert u. Johnson) **91**, 183; arsenhaltige, Reinigung ders. (Buchner) **92**, 443; und chlorsalpetrige Säure, über eine Verbindung ders. (Weber) **93**, 249.
Schwefelverbindungen, mit denen des Kohlenstoffs homologe (Gentele) **91**, 282.
Schweflige Säure und Schwefel, Verhalten ders. in hoher Temperatur zu Wasser (Geitner) **93**, 97.
Seegen, Einfluss des Glaubersalzes auf einige Factoren des Stoffwechsels, **91**, 124.

Seide :: Chlorzink (Persoz) **91**, 52; zur Genesis ders. (Bolley) **93**, 347.
Selen, Spectrum dess. (Mulder) **91**, 113; und Phosphor, Verbindungen ders. (Hahn) **93**, 430.
Selenchlorür-Phosphorchlorid (Baudrimont) 91, 105.
Silber, salpetersaures, Doppelsalz mit Chlorsilber (Reichert) **92**, 230 und Zink, Legirungen ders. (Peligot) **93**, 62.
Silberspiegel auf Glas (Martin) **91**, 435; (Bothe) **92**, 191; (Böttger) **92**, 494.
Silicatanalysen (Werther) **91**, 324.
Silicium, neue organ. Verbindungen u. Atomgewicht dess. (Friedel u. Crafts) **91**, 371; neue Verbindungen dess. [Silicon u. Leukon] (Wöhler) **92**, 362.
Siliciumlegirungen und Siliciumarsenmetalle (Winkler) **91**, 193 u. 204.
Silicon und Leukon, neue Verbind. des Siliciums (Wöhler) **92**, 362.
Skolopsit u. Ittnerit (Rammelsberg) **92**, 257.
Smith, A., Absorption der Gase durch Kohle, **91**, 188.
Soga-, Zoga od. Coua-Rinde als Färbematerial (Bolley) **93**, 361.
Sokoloff, Salze der β Nitrobenzoësäure und Zink :: amoniakalischer Lösung ders., **93**, 425.
Spectralanalyse. Spectren von Phosphor, Schwefel u. Selen (Mulder) **91**, 111; Thalliumspectrum (Miller) **91**, 190; (Nickles) **92**, 505; spectralanalytische Untersuchung einiger Wässer (Dibbits) **92**, 38 u. 50.
Sphagnum, Analyse dess. (Websky) **92**, 67.
Sphenoklas (v. Kobell) **91**, 344.
Spirgatis, Turpethharz, **92**, 97.
Sodalithgruppe, einige Glieder ders. (Rammelsberg) **92**, 257.
Stadler, E., verbesserte Methode der Zinktitrirung, **91**, 318; über die Gewinnung des Cadmiums zu Engis in Belgien, **91**, 359.
Stärke, Ueberführung ders. in Zucker durch die Schalen roher Kartoffeln (Leuchs) **92**, 59; :: Ammoniak (Blondeau) **93**, 384.
Stärkezucker, Verb. dess mit Bromnatrium (Stenhouse) **92**, 350.
Stahl u. Eisen, Best. des Schwefels u. Phosphors in dens. (Nickles) **91**, 250.
Staurolith, Zusammensetzung dess. (Kenngott) **93**, 257.
Stein, W., neuer Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte, **91**, 100; Chrysopikrin, identisch mit Vulpinsäure, **93**, 366.
Stenhouse, J., Nitro-Erythroglucin, **92**, 332; Verb. von Stärkezucker, Glucose (*dextro glucose*) mit Bromnatrium, **92**, 350.
Stickstoffverbindungen, mit denen des Kohlenstoffs und Schwefels homolog (Gentele) **91**, 283; organische, neue Classe ders. (Strecker) **91**, 129.
Stoffwechsel, Einfluss des Glaubersalzes auf einige Factoren dess. (Seegen) **91**, 124.
Stolba, Fr., Kieselfluorlithium, **91**, 456; einige interessante Krystallisationen, **93**, 117.

Strecker, A., neue Classe organ. Stickstoffverbindungen, **91**, 129.
Strecker, H., u. J. Erdmann, Verb. des Valeraldehyds, **93**, 77.
Streng, A., basisch salpetersaures Bleioxyd, **93**, 476.

T.

Tartramid und Tartraminsäure (Grote) **93**, 75.
Temperaturen, hohe, über das Messen ders. (Becquerel) **91**, 72; (Deville u. Troost) **92**, 498.
Terpin, Aether dess. (Oppenheim) **92**, 445.
Tetraäthylammoniumoxyd, über die Salze dess. mit oxydirenden Säuren und ihre Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation (Classen) **93**, 446.
Thallium, im Lepidolith und Glimmer (Schrötter) **91**, 45 u. **93**, 275; die giftigen Eigenschaften dess. (Lamy) **91**, 366; elektrische Leitungsfähigkeit dess. (de la Rive) **91**, 369; Beiträge zur Kenntniss dess. (Werther) **91**, 385 u. **92**, 128 u. 351; über d. Spectrum dess. (Miller) **91**, 190; (Nicklès) **92**, 505.
Thalliumoxyd, kohlensaures (Erdmann) **91**, 317; schwefels., Krystallform dess. (v. Lang) **92**, 357.
Thalliumoxydul, schwefelsaures (Werther) **92**, 135; unterschwefligsaures (v. Dems.) **92**, 352; kohlensaures (v. Dems.) **92**, 355.
Thalliumsiliciumfluorür (v. Dems.) **92**, 131.
Theobromin u. Caffeïn, die Constitutionsproducte ders. (Rochleder) **93**, 90.
Thermen, s. Mineralwässer.
Thone, Feuerbeständigkeit ders. (Bischof) **91**, 19; analytische Untersuchung ders. (v. Dems.) **91**, 26.
Thorerde, Scheidung von den Oxyden der Cer-Gruppe, sowie über Zusammensetzung des Monazits (Hermann) **93**, 106.
Thudichum, Mengen d. Hippursäure im menschl. Urin, **92**, 493.
Tieghem, van, über die ammoniakal. Gährung des Urin, **93**, 176.
Tollens, s. Fittig.
Torf, Zusammensetzung und Bildung dess. (Websky) **92**, 65.
Tremolit von Fahlun, Bemerkung über die Zusammensetzung dess. (Scheerer) **92**, 265.
Triamylidenoxyd-Ammoniak (Erdmann) **93**, 80.
Tribromessigsäure (Gal) **92**, 326.
Trinitrokressol u. Chrysanissäure (Kellner u. Beilstein) **92**, 345.
Trinitrotoluol (Wilbrand) **92**, 380.
Triplit von Schlaggenwald in Böhmen (v. Kobell) **92**, 385.
Troost und Deville, Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen, **91**, 65.
Troost, s. a. Deville.
Tschornosjom, Ursprung dess. (Ruprecht) **93**, 385.
Turpetharz (Spirgatis) **92**, 97.
Tuttschew, J., über eine sog. Beleuchtungsnaphta, **93**, 394.

U.

Ullgren, C., **Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen, 91,** 186.
Unterschwefelsäure, über eine bisher noch nicht beobachtete Entstehungsweise ders. (Rathke u. Zschiesche) **92,** 141.
Unterschweflige Säure, Bildung ders. (Fröhde) **92,** 501.
Unterschwefligsaures **Natron, Lösungsvermögen einer Lösung dess. für** viele in Wasser unlösliche **Salze, 91,** 60.
Uran, Schwefelverbindungen dess. (Remelé) **93,** 316.
Urin, s. Harn.
Usèbe, **Anilingrün, 92,** 337.

V.

Valeral-Ammoniak (Strecker) **93,** 77.
Valeraldehyd, **Verbindungen dess.** (Strecker u. Erdmann) **93,** 77; :: **Natrium** (Borodin) **93, 413.**
Valerylen, neues Homologon des **Acetylen** (Reboul) **92, 414.**
Valerylhyperoxyd (Brodie) **92,** 88.
Vanadin, Vorkommen dess. (Phipson) **91,** 49.
Vanadinsäuregehalt verschied. Mineralien (v. Dems.) **92, 63.**
Vegetationsversuche unter **Abschluss des Lichtes** (Boussingault) **93,** 1.
Verbrennung des Eisens in comprimirtem Sauerstoff (Frankland) **93,** 101.
Versilberung des Glases (Martin) **91,** 435; (Bothe) **92,** 191; (Böttger) **92,** 494.
Verwandtschaftskraft, allgemeine Theorie über die Aeusserungen ders. (Maumené) **93,** 103.
Vincent, Ad., Erkennung d. Opiums u. Morphiums in Vergiftungsfällen, **91,** 380.
Vogl, A., Intercellularsubstanz und die Milchsaftgefässe der Löwenzahnwurzel, **91,** 46.
Vulpinsäure, identisch mit Chrysopikrin (Stein) **93, 366.**
Vulcanische Producte, Gesteinsanalysen (Cochius) **93,** 129; gasförm. u. flüssige (Lefort) **91,** 451.

W.

Wärme, specifische, wasserfreier und wasserhaltiger schwefels. Salze (Pape) **91,** 335.
Wagner, R., über Rufimorinsäure, **91,** 505.
Wahlforss, s. Kraut.
Wandflechte, neuer Pflanzenstoff aus ders. (Stein) **91,** 100.
Wanklyn, fractionirte Destillationen, **93,** 476.
Wasiumoxyd, ein neues Metalloxyd (Bahr) **91,** 79; Nichtexistenz dess. (Nicklès) **91,** 179.

Wasser, niederländ., spectralanalyt. Untersuchung einiger (Dibbits) **92**, 38; maassanalytische Best. dess. in organischen Flüssigkeiten (Winkler) **91**, 209; aus dem Krater des Popocatepetl, Analyse dess. (Lefort) **91**, 451; aus dem todten Meere, Anal. dess. (Roux) **92**, 143; destillirtes, eine Vorrichtung zur Aufbewahrung dess. in Laboratorien (Barfoed) **93**, 312.

Wasserstoffschwefel, einige Angaben über dens. (Schönbein) **92**, 145.

Wasserstoffsuperoxyd, höchst empfindliche Reagentien auf dass. (v. Dems.) **92**, 150 u. **93**, 60; Vorkommen dess. im menschlichen Körper (v. Dems.) **92**, 168.

Weber, R., über die Verb. der chlorsalpetrigen Säure mit Schwefelsäure, **93**, 249.

Wehrhane, G., s. Hübner.

Websky, J., Beiträge zur Erkenntniss der Zusammensetzung und Bildung des Torfes, **92**, 65.

Wein, Best. des Weinsteins, der Weinsäure und des Kali in dems. (Berthelot u. de Fleurieu) **92**, 433; Gase dess. (v. Dens.) **92**, 498; über den Einfluss des Sauerstoffs auf dens. (Berthelot, Pasteur, Maumené u. Cadrey) **93**, 160; Krankheiten dess. (Pasteur) **93**, 171; — (Rothwein), ächten von gefärbten zu unterscheiden (Böttger) **91**, 246.

Weine, Actherarten ders. (Berthelot) **92**, 243; Bouquet ders. (Maumené) **93**, 192.

Weingährung, über dies. (Béchamp u. Maumené) **93**, 168.

Weinsäure, Gehalt des Weins und der Traube (Berthelot u. de Fleurieu) **93**, 15; Weinstein und Kali, Best. ders. in den Weinen (v. Dens.) **92**, 433; Glykol-, Milch-, und Aepfelsäure, :: Bromwasserstoff (Kekulé) **93**, 19.

Weinstein, Weinsäure und Kali, Best. ders. in den Weinen (Berthelot u. de Fleurieu) **92**, 433.

Weizen, zur Fruchtbildung dess. specif. nothwendige anorgan. Stoffe (Fürst zu Salm-Horstmar) **91**, 72.

Weizenkleber, Bestandtheile dess. (Ritthausen) **91**, 296.

Werkkupfer s. Kupfer.

Werther, G., Krystallform des gewässerten Brombaryums, **91**, 167; Silicatanalysen, **91**, 321; Krystallform des Jodbaryums, **91**, 331; Beiträge zur Kenntniss des Thalliums, **91**, 385; **92**, 128 u. 351.

Wertheim, Th., Beiträge zur Kenntniss des Piperidins, **91**, 146; über das Conydrin, **91**, 257; zur Kenntniss des Coniins, **91**, 264; über einige Nicotinverbindungen, **91**, 481.

Wicke s. Wöhler.

Wilbrand, T., über Trinitrotoluol, **92**, 380; s. a. Beilstein.

Wilde, P. de, Trennung des Kupfers vom Nickel, **91**, 238.

Williams, Gr., Chinolin- und Leukolin-Reihe, **92**, 304; Bathvillit ein neues brennbares Mineral, **92**, 318; Acetanilid, **93**, 80.

Winkler, C., die Thompson'sche Trennungsmethode für Kobalt u. Nickel, **91**, 109; Siliciumlegirungen und Siliciumarsenmetalle, **91**,

193; maassanalytische Best. des Wassers in organischen Flüssigkeiten, 91, 209; über die Kobaltsäure, 91, 213 u. 351; maassanalytische Best. des Kobalts neben Nickel, 92, 449.
Wöhler, F., neue Verb. des Silicium, 92, 362.
Wöhler, F., u. Wicke, über ein neues Meteoreisen von Obernkirchen, 92, 437.
Wolfram, Aequivalent und Eigenschaft dess. (Persoz) 91, 507 u. 92, 500.
Wolframsäure, gelbes und weisses Hydrat ders. (Braun) 91, 39; Salze ders. (Persoz) 91, 507.
Würtz, A., einige Derivate des Amylenhydrats, 92, 17; Chlorzink :: Amylalkohol, 92, 280; Oxydationsproducte des Amylenhydrats und Isomerie der Alkohole, 92, 421; Diallyl u. einige seiner Verbindungen, 92, 425; Isomerie der Glykole, 93, 181.
Wurmsamenöl (Kraut u. Wahlforss) 92, 382.

Z.

Zängerle, M., Heilquelle zu Tiefenbach im Allgäu, 92, 394.
Zahnkitt aus Zinkoxyd und Zinkchlorid (Kubel) 92, 506.
Zeiodelit (Künzel) 92, 501.
Zinkäthyl, leichte Darstellungsmethode für dass. und Synthese des Propylens (Alexeyeff u. Beilstein) 93, 85.
Zinkoxydthalliumoxydul (Werther) 92, 352; schwefelsaures (v. Dems.) 92, 133
Zinktitrirung, verbesserte Methode ders. (Stadler) 91, 318.
Zimmtsäure :: Brom (Schmitt) 92, 347.
Zinin, N, Nitrobenzil, 91, 272.
Zinn und Antimon, quantitative Best. ders. (Clasen) 92, 477.
Zinnchlorid-Phosphorchlorid (Baudrimont) 91, 105.
Zoga-, Soga- oder Coua-Rinde als Färbematerial (Bolley) 93, 361.
Zschiesche, H., Analysen der Aschen von *Nimphaea alba* und *Elodea canadensis*, 91, 332;
Zschiesche s. a. Rathke.
Zucker, neues Verfahren der Gewinnung dess. aus den Zuckerrüben (Kessler) 91, 377; aus Stärke, durch die Schalen roher Kartoffeln (Leuchs) 92, 59; neue Thatsachen über die Umwandlung dess. bei der Gährung (Millon) 93, 9.
Zuckerrübenpflanze, Untersuchungen über dies. (Hoffmann) 91, 462.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1864. № 11.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum $1\frac{1}{2}$ Ngr.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Lehrbuch der Chemie

für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium.

Von Dr. **E. F. v. Gorup-Besanez,**
ordentlicher Professor der Chemie und Direktor des chemischen Laboratoriums an der Universität zu Erlangen.

In drei Bänden. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Band: **Anorganische Chemie.** Mit 161 in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite vielfach verbesserte und vermehrte Auflage. Preis 2 Thlr. 10 Ngr.

Zweiter Band: **Organische Chemie.** Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Preis 3 Thlr. 10 Ngr.

Dritter Band: **Physiologische Chemie** (für Physiologen, Aerzte, und Studirende der Medicin). Preis 3 Thlr. 15 Sgr.

Soeben erschien:

Ueber die physikalische und philosophische

Atomenlehre

von

Gustav Theodor Fechner.

Zweite vermehrte Auflage.

gr. 8°. geh. Preis: 1 Thlr. 10 Ngr.

(Verlag von Hermann Mendelssohn in Leipzig.)

In meinem Verlage ist erschienen:

Dr. F. L. Sonnenschein,
Privat-Docent an der Königl. Universität zu Berlin.

Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.

Preis: 2 Thlr.

Ernst Kühn in Berlin.

Bei **J. Ricker** in Giessen erschien soeben:

Weltzien, C., Systematische Uebersicht der Silicate.

gr. 8°. Preis: 1 Thlr.

Soeben erschienen, durch alle Buchhandlungen zu haben:

Die chemische Zusammensetzung
der gebräuchlichsten
Nahrungsmittel und Futterstoffe,
bildlich dargestellt
von
Dr. Alexander Müller, R.,
Professor der Agriculturchemie zu Stockholm.
Zweite verbesserte Auflage.

Ein Tableau, Imperial-Folio, in fünffarbigem Druck. Preis 20 Ngr.

Dies Tableau hat bei den Landwirthen und landwirthsch. Vereinen die günstigste Aufnahme gefunden, so dass die erste Auflage bald vergriffen war; Ausgaben in französischer, schwedischer und dänischer Sprache erschienen bald nach der ersten Publikation. — Auf die warme Empfehlung dieses Tableau's von Seiten des Herrn Professor Dr. **A. Stöckhardt** im „Chem. Ackersmann 1861. 4." erlaubt sich noch besonders aufmerksam zu machen

G. Schönfeld's Buchhandlung (C. A. Werner) in Dresden.

Verlag von E. Morgenstern in Breslau.

Soeben ist in meinem Verlage erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Physiologie der Netzhaut
von
Dr. Herm. Aubert,
Professor an der Königlichen Universität Breslau.
Zweite Hälfte.

Lex.-8°. Geheftet 13½ Bogen mit 37 Figuren in Holzschnitt. Preis 2 Thaler.

Die erste Hälfte erschien im October 1863; das nunmehr vollständige Werk, 25½ Bogen mit 67 Figuren in Holzschnitt, kostet 3⅔ Thlr.

In der Verlagsexpedition von **Fr. August Credner**, k. k. Hof-Buch- und Kunsthändler in Prag, ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

A. Ronna,
Ingenieur und Chemiker,
Düngerfabrikation aus Mineralstoffen
oder
die Kalkphosphate und ihre Anwendung in England.

Nebst praktischen Belehrungen über die Werthbestimmung und rationelle Anwendung besonderer Düngerarten bei dem Anbau bestimmter Getreidearten und Wurzelgewächse. Aus dem Französischen übersetzt von **W. Fr. Heller**, Bibliothekar.

gr. 8. geh. 12 Ngr.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.